

**UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

**ECOLE DOCTORALE : SCIENCES TECHNOLOGIE SANTE**

**THESE**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR**

Discipline : Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

**Laurent BELARD**

---

**NOUVELLES STRATEGIES D'HYDROPHOBATION  
DE MATERIAUX A BASE D'AMIDON PLASTIFIE**

---

Soutenu le 19 décembre 2007 devant le jury composé de :

Lan TIGHZERT	Professeur, ESIEC Reims	Président
Stéphane MARAIS	Professeur, Université de Rouen	Rapporteur externe
Guy SCHLATTER	Professeur, ECPM Strasbourg	Rapporteur externe
Fabienne PONCIN-EPAILLARD	Directeur de Recherches, LPCI Le Mans	Examineur
Patrice DOLE	Chargé de Recherches, INRA Reims	Directeur
Luc AVEROUS	Professeur, ECPM Strasbourg	Directeur de thèse



*Je tiens dans un premier temps à remercier Monsieur Luc Avérous, Professeur à l'ECPM, pour m'avoir confié ce travail de recherches, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces années. Je remercie également Monsieur Patrice Dole, Chargé de Recherches à l'INRA et co-encadrant de ce travail de thèse, pour sa sympathie, sa disponibilité, ses idées et conseils, ainsi que pour son aide précieuse de tous les jours. Merci enfin à Monsieur Alexandre Feigenbaum, Directeur de Recherches à l'INRA qui m'a ouvert les portes de l'équipe EMOA.*

*Je tiens à remercier Monsieur Guy Schlatter, Professeur à l'ECPM, et Monsieur Stéphane Marais, Professeur à l'Université de Rouen, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.*

*Je remercie Madame Fabienne Poncin-Epaillard, Directeur de Recherches au LCPI, d'avoir accepté de participer à ce jury, ainsi que pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et m'avoir guidé dans ce domaine que sont les dépôts plasma.*

*Je remercie Madame Lan Tighzert, Professeur à l'ESIEC et directrice du LEMPE, présidente de ce jury. Merci également pour son accueil au sein de son équipe et pour les opportunités offertes à l'ESIEC.*

*J'aimerais adresser un remerciement particulier à Mademoiselle Catherine Joly, Maître de Conférences à l'ESIEC, pour son aide, sa gentillesse et son soutien tout au long de ces années.*

*Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Que me pardonnent celles que j'oublie ici, mais j'adresse une pensée particulière à Madame Nathalie Choiselle, technicienne à l'ESIEC, qui m'a énormément aidé pendant ces années. Merci à Monsieur Bernard Müller, technicien au DTI, pour son humour et nos discussions autour du MEB. Et merci enfin à Monsieur Vincent Blain, du CRITT MDTS, pour sa disponibilité et sa réactivité lors de mes demandes d'analyses « à faire pour hier ».*

*J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres de l'équipe EMOA. Je pense particulièrement à Paulo, toujours souriant et toujours disponible, à Ali (fini les gâteaux libanais, dommage...), à Jérôme (courage pour la suite !), à*

*Richard (mon « esclave »), ainsi qu'à Jérémy (qui m'aura fait découvrir le Sakura) et à Florent (promis, un jour je commencerai la salsa). Merci à tous pour votre bonne humeur, pour toutes ces séances de rires et de sourires, et pour toutes ces discussions autour d'un café où, comme il se doit, nous avons refait le monde...*

*Ces remerciements ne seraient pas complets sans une pensée pour deux amis de longue date, Virak et Greg. Merci de m'avoir aidé et encouragé, et pour m'avoir changé les idées quand j'en avais besoin.*

*Un immense merci à Delphine, une amie très spéciale, qui m'aura énormément fait rire, m'aura soutenu dès le début et m'aura aidé dans les périodes de doute.*

*Mes dernières pensées iront vers ma famille, et surtout mes parents, qui m'auront permis de poursuivre mes études jusqu'à aujourd'hui.*

## Liste des abréviations

<b>Introduction générale</b> .....	<b>- 1 -</b>
<b>Synthèse bibliographique</b> .....	<b>- 6 -</b>
<b>I. L'amidon natif</b> .....	<b>- 6 -</b>
<b>I.1. L'amylose</b> .....	<b>- 8 -</b>
<b>I.2. L'amylopectine</b> .....	<b>- 9 -</b>
<b>I.3. L'organisation semi-cristalline</b> .....	<b>- 11 -</b>
<b>II. L'amidon plastifié</b> .....	<b>- 13 -</b>
<b>II.1. Les plastifiants de l'amidon</b> .....	<b>- 13 -</b>
<b>II.2. Procédés de mise en forme de l'amidon</b> .....	<b>- 15 -</b>
II.2.a. Le casting .....	- 15 -
II.2.b. L'extrusion .....	- 17 -
<b>II.3. Les transitions thermiques de l'amidon plastifié</b> .....	<b>- 18 -</b>
<b>II.4. Propriétés mécaniques de l'amidon plastifié</b> .....	<b>- 21 -</b>
II.4.a. La plastification .....	- 22 -
II.4.b. L'antiplastification .....	- 23 -
II.4.c. Le vieillissement de l'amidon.....	- 24 -
<b>II.5. Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu</b> .....	<b>- 26 -</b>
<b>II.6. Perméabilité à l'oxygène</b> .....	<b>- 30 -</b>
<b>II.7. Conclusion</b> .....	<b>- 34 -</b>
<b>III. Les biopolyesters</b> .....	<b>- 35 -</b>
<b>III.1. Classification des polymères biodégradables</b> .....	<b>- 36 -</b>
<b>III.2. Biopolyesters issus de ressources renouvelables</b> .....	<b>- 38 -</b>
III.2.a. Le PLA.....	- 38 -
III.2.b. Les PHA.....	- 40 -
<b>III.3. Biopolyesters issus de ressources fossiles</b> .....	<b>- 41 -</b>
III.3.a. Les copolyesters aliphatiques .....	- 41 -
III.3.b. Les copolyesters aromatiques .....	- 42 -

III.3.c. Le PCL .....	- 43 -
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>- 45 -</b>
<b>IV. Les mélanges amidon plastifié/biopolyesters.....</b>	<b>- 46 -</b>
<b>IV.1. Physico-chimie des mélanges de polymères .....</b>	<b>- 46 -</b>
IV.1.a. Propriétés mécaniques des mélanges .....	- 47 -
IV.1.b. Propriétés thermiques des mélanges .....	- 48 -
IV.1.c. Propriétés rhéologiques des mélanges .....	- 49 -
<b>IV.2. Les mélanges à base d'amidon plastifié.....</b>	<b>- 51 -</b>
IV.2.a. Les stratégies d'amélioration de l'amidon plastifié .....	- 51 -
Publication n°1: Current progress on biodegradable materials, based on plasticized starch.....	- 53 -
I. Abstract.....	- 53 -
II. Introduction .....	- 53 -
III. Materials and methods .....	- 57 -
IV. Results and discussion .....	- 58 -
V. Conclusion .....	- 59 -
IV.2.b. Les mélanges amidon plastifié/PCL .....	- 60 -
IV.2.c. Les mélanges amidon plastifié/autres biopolyesters .....	- 63 -
IV.2.d. Séparation de phase dans les mélanges amidon / biopolyesters .....	- 66 -
<b>IV.3. Conclusion.....</b>	<b>- 70 -</b>
<b>V. Les dépôts plasmas .....</b>	<b>- 71 -</b>
<b>V.1. Composition et morphologie des dépôts carbone.....</b>	<b>- 71 -</b>
<b>V.2. Propriétés barrière des systèmes revêtus.....</b>	<b>- 74 -</b>
V.2.a. Influence de la structure et de la composition du dépôt .....	- 74 -
V.2.b. Influence des défauts.....	- 75 -
<b>V.3. Détermination de l'adhésion entre dépôt plasma et substrat polymère .....</b>	<b>- 78 -</b>
<b>V.4. Dépôts plasma sur des systèmes à base amidon plastifié .....</b>	<b>- 81 -</b>
<b>V.5. Conclusion .....</b>	<b>- 83 -</b>
<b>VI. Conclusion et démarche de l'étude.....</b>	<b>- 85 -</b>
 <b>Partie I: Ségrégation de phase de mélanges amidon plastifié/biopolyester.....</b>	 <b>- 87 -</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>- 87 -</b>
<b>Publication n°2: Pseudo-multilayer structure in starch-based extruded blends .....</b>	<b>- 89 -</b>

<b>I. Abstract .....</b>	<b>- 89 -</b>
<b>II. Introduction .....</b>	<b>- 90 -</b>
<b>III. Experimental .....</b>	<b>- 92 -</b>
<b>III.1. Materials .....</b>	<b>- 92 -</b>
<b>III.2. Materials preparation.....</b>	<b>- 93 -</b>
III.2.a. Preparation of plasticized starch .....	- 93 -
III.2.b. Preparation of PCL/silica blends.....	- 93 -
III.2.c. Preparation of plasticized starch and polyesters blends .....	- 94 -
<b>III.3. Experiments.....</b>	<b>- 95 -</b>
III.3.a. PCL and PLS rheological characterisation.....	- 95 -
III.3.b. Materials rheological characterisation during extrusion .....	- 96 -
III.3.c. Surface characterization by ESCA and FTIR-ATR .....	- 97 -
<b>IV. Results and discussion .....</b>	<b>- 98 -</b>
<b>IV.1. Rheological behaviour of PLS and PCL .....</b>	<b>- 98 -</b>
<b>IV.2. Rheological behaviour of blends .....</b>	<b>- 100 -</b>
<b>IV.3. Surface enrichment of the extruded ribbons .....</b>	<b>- 104 -</b>
<b>IV.4. Influence of processing conditions on surface enrichment.....</b>	<b>- 106 -</b>
<b>IV.5. Flow analysis inside the die .....</b>	<b>- 108 -</b>
<b>IV.6. Correlation between the blend rheological behaviour and the PCL surface enrichment.....</b>	<b>- 110 -</b>
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>- 111 -</b>
<b>Approche numérique de l'écoulement amidon plastifié/PCL .....</b>	<b>- 113 -</b>
<b>I. Ecoulement général .....</b>	<b>- 113 -</b>
<b>II. Viscosité de l'amidon .....</b>	<b>- 116 -</b>
<b>III. Viscosité du PCL.....</b>	<b>- 117 -</b>
<b>IV. Application numérique.....</b>	<b>- 118 -</b>
<b>Discussion et commentaires .....</b>	<b>- 121 -</b>

<b>Partie II: Etude par imagerie RMN des mélanges amidon plastifié/PCL injectés et extrudés</b> .....	<b>123 -</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>123 -</b>
<b>Publication n°3: Water transport in heterogeneous plasticized starch/polycaprolactone blends</b> .....	<b>126 -</b>
<b>I. Abstract</b> .....	<b>126 -</b>
<b>II. Introduction</b> .....	<b>127 -</b>
<b>III. Materials and methods</b> .....	<b>129 -</b>
<b>III.1. Materials</b> .....	<b>129 -</b>
<b>III.2. Material preparation</b> .....	<b>129 -</b>
III.2.a. Preparation of plasticized starch .....	129 -
III.2.b. Preparation of reference PLS samples .....	129 -
III.2.c. Preparation of extruded PLS/PCL samples .....	130 -
III.2.d. Preparation of injected PLS/PCL samples .....	130 -
<b>III.3. Experiments</b> .....	<b>130 -</b>
III.3.a. PLS <sub>R</sub> sorption kinetic .....	130 -
III.3.b. Water concentration and MRI.....	131 -
III.3.c. Water fronts analysis.....	132 -
<b>IV. Results and discussion</b> .....	<b>133 -</b>
<b>IV.1. PLS<sub>R</sub> sorption kinetics</b> .....	<b>133 -</b>
<b>IV.2. Water concentration range by MRI</b> .....	<b>134 -</b>
<b>IV.3. Qualitative analysis of the diffusion mechanisms</b> .....	<b>135 -</b>
<b>IV.4. Quantitative analysis of convection-controlled kinetics</b> .....	<b>136 -</b>
<b>IV.5. Quantitative analysis of plasticization-controlled kinetics</b> .....	<b>137 -</b>
<b>V. Conclusion</b> .....	<b>139 -</b>
<b>Discussion et commentaires</b> .....	<b>140 -</b>
<b>Partie III: Dépôts plasma carbone sur polyesters biodégradables</b> .....	<b>142 -</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>142 -</b>

<b>Publication n°4: Amorphous hydrogenated carbon coatings on biodegradable polyesters</b>	<b>- 144 -</b>
<b>I. Abstract</b>	<b>- 144 -</b>
<b>II. Introduction</b>	<b>- 145 -</b>
<b>III. Materials and methods</b>	<b>- 147 -</b>
<b>III.1. Materials</b>	<b>- 147 -</b>
<b>III.2. Sample preparation</b>	<b>- 148 -</b>
<b>III.3. SiO<sub>x</sub> and a-C:H plasma coatings</b>	<b>- 149 -</b>
<b>III.4. Permeability measurements</b>	<b>- 150 -</b>
<b>III.5. AFM analyses</b>	<b>- 151 -</b>
<b>III.6. XPS analyses</b>	<b>- 151 -</b>
<b>III.7. Water contact angles measurements</b>	<b>- 152 -</b>
<b>III.8. Fracture properties of a-C:H films</b>	<b>- 152 -</b>
III.8.a. Tensile testing	- 152 -
III.8.b. SEM analyses	- 152 -
<b>IV. Results and discussion</b>	<b>- 153 -</b>
<b>IV.1. Barrier properties of SiO<sub>x</sub> coated PCL</b>	<b>- 153 -</b>
<b>IV.2. Barrier properties of a-C:H-coated biopolyesters</b>	<b>- 154 -</b>
<b>IV.3. Adhesion between plasma coating and polymer substrate</b>	<b>- 157 -</b>
<b>IV.4. Coatings surface analysis</b>	<b>- 162 -</b>
IV.4.a. Substrate and coating roughness by AFM analyses	- 162 -
IV.4.b. Surface composition by XPS analysis	- 163 -
IV.4.c. Water contact angle measurements	- 164 -
<b>V. Conclusion</b>	<b>- 166 -</b>
<b>Discussion et commentaires</b>	<b>- 167 -</b>
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>- 169 -</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>- 174 -</b>

Liste des tableaux.....- 189 -

Liste des figures.....- 191 -

# Liste des abréviations

## Matériaux

### **Polyoléfines**

PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PP	Polypropylène
EVOH	Ethylène-alcool vinylique
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDC	Polychlorure de vinylidène

### **Polyesters biodégradables**

PLA	Acide polylactique
PCL	Polycaprolactone
PEA	Polyesteramide
PBSA	Polybutylène succinate adipate
PBAT	Polybutylène adipate-co-téréphtalate
PHEE	Poly(hydroxy ester ether)
PHA	Poly(hydroxyalcanoate)
PHB	Polyhydroxybutyrate
PHBV	Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)

### **Dépôts plasma**

HMDSO	Hexaméthylsiloxane
SiO <sub>x</sub>	Dépôt plasma silice
DLC	Diamond-Like Carbon, dépôt plasma carbone

a-C	Amorphous Carbon, dépôt plasma carbone, majorité de carbone $sp^2$
a-C :H	Amorphous Hydrogenated Carbon, dépôt plasma carbone-hydrogène, majorité de carbone $sp^2$
ta-C	Tetrahedral Carbon, dépôt plasma carbone, majorité de carbone $sp^3$
ta-C :H	Tetrahedral Hydrogenated Carbon, dépôt plasma carbone-hydrogène, majorité de carbone $sp^3$

### **Mélanges**

PLS	Plasticized Starch, amidon plastifié
PLS/PCL <sub>E</sub>	Mélange amidon plastifié/PCL extrudé
PLS/PCL <sub>I</sub>	Mélange amidon plastifié/PCL injecté
S <sub>w</sub> α Gβ/Pγ	Mélange contenant α wt% d'amidon de blé, β wt% de glycérol et γ wt% de polyester P
S <sub>p</sub> α Gβ/Pγ	Mélange contenant α wt% d'amidon de pomme de terre, β wt% de glycérol et γ wt% de polyester P

### **Techniques**

DMA	Analyse mécanique dynamique
DMTA	Analyse thermomécanique dynamique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
XPS	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X
ESCA	Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique
FTIR-ATR	Spectroscopie infrarouge en réflexion totale
RMN	Résonance magnétique nucléaire
MRI, IRM	Imagerie par résonance magnétique
MSME	Analyse multi-scans multi-échocs en RMN
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SEM	Microscopie électronique à balayage
AFM	Microscopie à force atomique

## **Paramètres**

$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_f$	Température de fusion
ERH, RH, HR	Humidité relative (environnementale)
SME, EMS	Energie mécanique spécifique
E	Module d'Young
$\sigma$	Contrainte à la rupture
$\varepsilon$	Elongation à la rupture
$\eta$	Viscosité
K	Consistance
MC	Teneur en eau
GC	Teneur en glycérol
a	Paramètre d'ajustement de Carreau-Yasuda
$\lambda, \chi$	Temps de relaxation
m, n	Indice de pseudoplasticité
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement
Pe	Perméabilité
WVTR	Perméation à la vapeur d'eau
OTR	Perméation au dioxygène
BIF	Facteur d'amélioration des propriétés barrières
L	Longueur du canal de la filière à profilé plat
H	Hauteur du canal de la filière à profilé plat
$E_p$	Epaisseur de la couche polyester obtenue par extrusion
$M_w$	Masse moléculaire moyenne en poids
$\rho$	Masse volumique

# Introduction générale

Le développement des matières plastiques, dérivés de l'industrie pétrochimique, a profondément bouleversé notre quotidien. Ce formidable essor s'explique par les nombreux avantages de ces matériaux, parmi lesquelles leurs propriétés mécaniques, leur densité, leur inertie biologique... Leur principal avantage est pour les polymères de grande consommation (PE, PP...) leur faible coût, ainsi que la grande variété de grades proposés, et leur facilité de mise en œuvre couplée au développement de techniques de plasturgie performantes. La production mondiale en 2006 est évaluée à 200 millions de tonnes. Aujourd'hui ces matériaux ont trouvé des applications dans de nombreux domaines tels que les loisirs, l'ameublement, l'industrie automobile, le bâtiment, et surtout l'emballage. En Europe, ce secteur représente à lui seul plus d'un tiers des débouchés de la plasturgie, majoritairement pour des applications dans le secteur agroalimentaire (près de 2/3).

Cependant, plusieurs décennies d'exploitation intensive se sont accompagnées de l'accumulation de déchets plastiques qui pour certains se sont dispersés dans l'environnement. Ces déchets sont pour la plupart non assimilés par le milieu naturel. Un sac plastique a ainsi par exemple, une durée de vie évaluée à 200 ans. La stabilité à long terme de tels matériaux, notamment pour des applications à courte durée de vie, représente un inconvénient majeur et a entraîné la mise en place d'un cadre juridique de plus en plus contraignant. Les députés français ont adopté le 11 octobre 2005, un amendement au projet de loi d'orientation agricole interdisant notamment les sachets sortis de caisse non biodégradables à partir du 1er janvier 2010. Ce cadre juridique s'accompagne en outre d'un intérêt économique. Le prix du pétrole tend en effet à augmenter et les contraintes de plus en plus nombreuses visant à recycler les matières plastiques non biodégradables s'accompagnent d'un surcoût de fabrication.

La combinaison du contexte écologique et de la raréfaction des matières premières traditionnelles a permis le développement dès le début des années 1990 de matériaux biodégradables. Ils constituent à l'heure actuelle une catégorie de matériaux polymères. Ils connaissent un fort développement. En effet, la part de ces matériaux dans le marché mondial

du plastique a ainsi été multipliée par 10 en cinq ans, entre 2000 et 2005. En Europe, la consommation en polymères biodégradables était de 20.000 tonnes en 2000, elle a doublé en trois ans avec de nombreuses applications notamment dans le domaine du packaging à courte durée de vie. A l'heure actuelle cependant, sous l'impulsion de la norme ISO 14040, l'analyse du cycle de vie global des matériaux, la demande se porte de plus en plus vers des matériaux issus de ressources renouvelables. Ceux-ci sont plus en accord avec le concept de développement durable, avec notamment un cycle de vie moins générateur de gaz à effet de serre. Cette approche privilégie le recyclage des matériaux, en lieu et place de leur abandon en décharge plus ou moins contrôlée après utilisation. Il est à noter que la biodégradabilité représente davantage un atout dans le cas d'un retour au sol « accidentel », qu'une propriété requise.

Parmi les matériaux issus de ressources renouvelables et biodégradables, on trouve l'amidon. C'est un produit abondant et peu coûteux, dont le prix reste assez stable comparé à celui des matériaux issus de ressources pétrochimiques quoique les contraintes récentes sur le marché, liées au développement des biocarburants et la forte demande des pays émergents, ont entraîné un dérapage récent sur les prix de ces matières premières. L'amidon offre de nombreux avantages. Il peut être facilement mis en œuvre par des techniques issues de la plasturgie. L'utilisation de l'amidon par exemple dans l'emballage alimentaire à courte durée de vie est une solution élégante et adaptée.

Afin d'être mis en œuvre, l'amidon est plastifié. L'utilisation de ce matériau transformé est fortement limitée par ses faibles propriétés mécaniques à atmosphère ambiante et par une importante sensibilité à l'eau. En vue d'une utilisation dans le secteur emballage alimentaire, les propriétés barrière aux gaz sont un élément important. Si l'amidon plastifié possède de bonnes propriétés barrière à l'oxygène à faible humidité relative, celles-ci se dégradent fortement avec un taux d'humidité plus important. Plusieurs stratégies se sont donc développées afin d'hydrophober l'amidon et lui permettre de conserver ses propriétés intrinsèques. Ces stratégies peuvent se décomposer en deux grandes catégories :

- limitation de la solubilité de l'eau. Cette solution consiste à modifier chimiquement l'amidon, par exemple via une réaction d'estérification des groupements hydroxyls. Malheureusement, cette stratégie s'accompagne d'une part d'une réduction de la masse molaire des polysaccharides par dégradation, ce qui contribue à la diminution des performances mécaniques globales. D'autre part, la modification génère des sous produits, parfois écotoxiques, qu'il convient d'éliminer, d'où un surcoût du process global. Les réactions nécessitent également d'importantes quantités de réactifs,

entraînant une importante modification de la structure de l'amidon. Cette stratégie montre enfin des limites dans des environnements à forte humidité relative, la sorption d'eau restant importante compte tenu du grand nombre de fonctions hydroxyls initialement présentes.

- limitation de la cinétique de sorption d'eau par modification de surface. Cette stratégie concerne notamment l'utilisation de matériaux présentant une surface hydrophobe. Les surfaces hydrophobes peuvent être obtenues par:
  1. dépôt de couches de surface à base de thermoplastiques, tels que le PE. Ceci conduit cependant à une perte de la biodégradabilité du matériau.
  2. stratégies d'association avec des matériaux polyesters biodégradables. Cette solution semble plus attractive et ces mélanges ont été largement étudiés. Les biopolyesters sont cependant des matériaux peu compatibles avec l'amidon plastifié, et les techniques classiques de coextrusion pour la confection de matériaux multicouches peuvent conduire à l'obtention de couches qui vont avoir tendance à se délaminer.
  3. dépôt d'une couche de surface très dense de type dépôt plasma. Cette approche présente de fortes limites dans le cas de l'amidon plastifié. En effet, ce substrat présente une faible adhésion de par la présence des plastifiants et il peut être sujet à un gonflement important en présence d'eau.

Les stratégies d'association avec des polyesters biodégradables (point 2) ont fait l'objet d'études antérieures au sein de l'UMR INRA/URCA FARE (Fractionnement des Agro-Ressources et Emballage). Ces études ont montré que les matériaux fabriqués par injection présentent une forte augmentation de leur hydrophobicité, par la formation au cours du procédé d'une couche de surface riche en polyester biodégradable. **Dans le prolongement de ces travaux, notre étude vise à étudier et optimiser la formation de cette couche supérieure hydrophobe dans le cas de matériaux de faibles épaisseurs.**

La limitation de la cinétique de sorption par dépôt plasma (point 3) semble être une solution attractive mais peu envisagée dans le cas des matériaux biodégradables. **Cette étude porte également sur les performances barrière et les propriétés d'adhésion de systèmes modèles biopolyesters revêtus plasma.**

Ces deux méthodes d'hydrophobation peuvent également être combinées. Compte tenu du gonflement de la matrice amidon plastifié dans des conditions d'humidité relative

importantes, une couche intermédiaire semble nécessaire afin de limiter les effets de ce gonflement. La surface enrichie en polyester biodégradable, matériau plus stable dimensionnellement, pourrait, outre son effet direct sur la sorption d'eau, remplir ce rôle et assurer l'adhésion du dépôt plasma à forte humidité relative.

La recherche de propriétés adéquates dans le domaine de l'emballage alimentaire par la modification des caractéristiques de surface a conduit en 2003 à la constitution d'un réseau de recherche, le Programme Interrégional du Grand Bassin Parisien, autour d'une thématique : « Modification de surface et greffage des polymères en vue de l'obtention de matériaux et emballages à propriétés spécifiques ». Ces travaux s'inscrivent dans ce réseau de recherche.

Dans ce travail, **l'étude bibliographique** présente dans un premier temps les caractéristiques des matériaux utilisés dans cette étude, l'amidon plastifié et les polyesters biodégradables. Puis, les propriétés des mélanges réalisés entre ces deux catégories de matériaux sont étudiées. L'accent est notamment mis sur la faible compatibilité de ce type de système qui est susceptible de générer des morphologies particulières par ségrégation de phase. Ces morphologies permettent une amélioration de l'hydrophobie des matériaux. Cette amélioration peut également être obtenue par dépôt de couches denses peu hydrophiles. Certaines caractéristiques des dépôts plasma à base carbone sont donc présentées.

L'étude bibliographique montre la corrélation existant entre les phénomènes de séparation de phase et les caractéristiques rhéologiques des produits. La **partie I** de cette étude consiste à étudier ce phénomène de ségrégation/encapsulation dans le cas d'un mélange amidon plastifié/biopolyester au cours d'un procédé d'extrusion en filière à profilé plat. Ce dispositif permet d'évaluer les propriétés rhéologiques via l'utilisation d'une filière instrumentée, et de corréler ces comportements rhéologiques à l'enrichissement de surface lors de l'obtention de la structure pseudo-multicouches formée d'une peau à base de polyester et d'un cœur fortement amylicé. Ce procédé est en outre adapté à l'obtention de matériaux de faibles épaisseurs comme par exemple, des films et des barquettes alimentaires.

L'obtention de cette morphologie spécifique va conduire à des interactions particulières avec l'eau différentes de celles obtenue avec des mélanges classiques. La **partie**

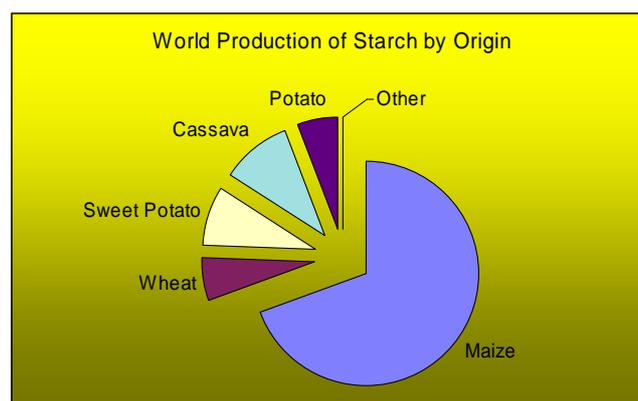
**II** s'attache donc à examiner ces interactions et déterminer si des comportements spécifiques sont obtenus dans le cas de cette structure pseudo-multicouche.

Enfin, la **partie III** étudie les caractéristiques de systèmes références biopolyesters/dépôts plasma. L'objectif est en effet de réaliser ces dépôts sur la couche de biopolyester à la surface d'un mélange amidon plastifié/biopolyester ségrégué. Les performances des systèmes modèles sont évaluées en termes de propriétés barrière et corrélées à la mécanique et l'adhésion du dépôt plasma.

# Synthèse bibliographique

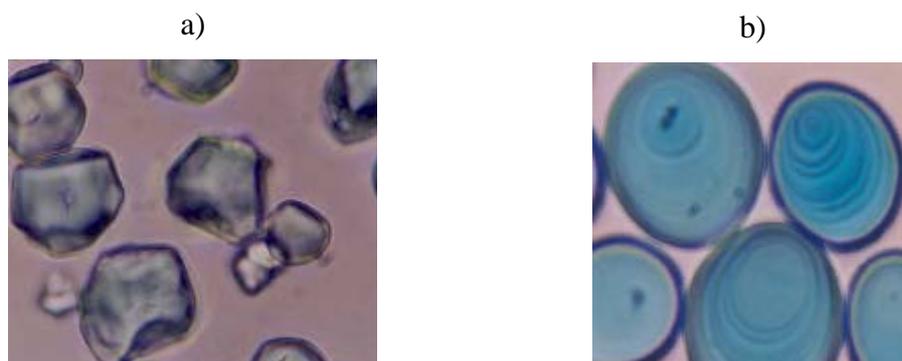
## I. L'amidon natif

Après la cellulose, l'amidon est le plus important composé glucidique biosynthétisé. Il s'agit de la principale source d'énergie pour les vies animale et humaine. Ceci explique son abondance naturelle. Bien que très récemment son prix a fortement évolué avec le développement des biocarburants, il reste relativement faible (~0,50 €/kg). Il est principalement utilisé dans le domaine alimentaire, bien que son utilisation dans des domaines tels que l'emballage, les industries textiles, pharmaceutiques et autres se développent depuis quelques années. L'amidon est extrait de plusieurs sources végétales, notamment des tubercules (pomme de terre, manioc) et des céréales (maïs, blé) (Figure 1). La production mondiale annuelle est évaluée à 60 millions de tonnes, principalement en Amérique du Nord (~30%) et en Chine (~15%).



**Figure 1: Origine botanique de l'amidon d'après International Starch Institute (2004)**

Suivant son origine botanique, l'amidon natif se présente sous forme de grains de diverses formes (sphères, ellipsoïdes, plaquettes, polygones) et dimensions (diamètre compris entre 0,5 et 175  $\mu\text{m}$ ) (Figure 2).



**Figure 2: Grains d'amidon de maïs (a) et de pomme de terre (b) observés en microscopie optique (grossissement x100) d'après Mishra et al. (2006)**

Une fois extrait des cellules végétales, il se présente sous la forme d'un mélange de deux homopolymères de l' $\alpha$ -D-glucopyranose dans sa conformation chaise la plus stable. Le premier homopolymère, l'amylose, est une macromolécule essentiellement linéaire. Le second, l'amylopectine, est très fortement ramifié.

Outre ces deux constituants majoritaires, l'amidon natif contient également divers autres composés résiduels tels que des lipides, protéines et matières minérales (Tableau 1). La proportion relative de chacun des composants est fonction de l'origine botanique ainsi que du procédé d'obtention et influe sur les propriétés de l'amidon (Singh et al. 2003).

Amidon	Amylose <sup>1</sup> (%)	Lipides <sup>1</sup> (%)	Protéines <sup>1</sup> (%)	Minéraux <sup>1</sup> (%)	Cristallinité (%)	Teneur en eau <sup>2</sup> (%)
Blé	26-27	0,63	0,30	0,10	36	13
Maïs	26-28	0,63	0,30	0,10	39	12-13
Maïs cireux	< 1	0,23	0,10	0,10	39	-
Amylomaïs	52-80	1,11	0,50	0,20	19	-
Pomme de terre	20-24	0,03	0,05	0,30	25	18-19

<sup>1</sup>: Composition exprimée en pourcentage de matière sèche

<sup>2</sup>: Teneur en eau à l'équilibre à 65% d'humidité relative à 20°C

**Tableau 1: Composition et caractéristiques physico-chimiques de différents types d'amidon d'après Guilbot et Mercier (1985)**

## I.1. L'amylose

L'amylose (Figure 3) est un polysaccharide linéaire formé par l'enchaînement de molécules de D-glucose reliées entre elles par des liaisons de type  $\alpha$ -(1,4) et comportant une unité réductrice en bout de chaîne. On peut noter aussi des liaisons  $\alpha$ -(1,6) (<1%) qui génèrent des ramifications. Selon l'origine botanique, sa masse molaire est comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup> (Buléon et al. 1998a). L'amylose contient en moyenne 500 à 6000 unités glucosyl réparties en plusieurs chaînes (de 1 à 20) de degré de polymérisation moyen 500 (Hizukuri et al. 1981). Selon l'origine botanique et les techniques d'extraction utilisées, l'indice de polydispersité est compris entre 1,3 et 2,1 (Colonna et al. 1984).

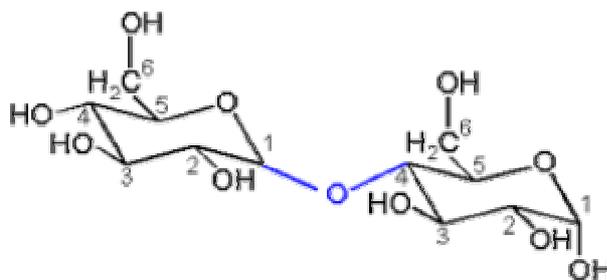


Figure 3: Structure de l'amylose

Les chaînes d'amylose adoptent une conformation en simple ou double hélice par rotation autour de la liaison  $\alpha$ -(1,4) (Hayashi et al. 1981) (Figure 4). L'hélice ainsi formée est constituée de six motifs glucosidiques conduisant à la formation d'une cavité hydrophobe d'un diamètre d'environ 4,5 Å. Cette cavité permet à l'amylose de complexer des molécules apolaires telles que l'iode (Figure 5). Cette propriété est à la base d'une des caractérisations de l'amylose, car il peut fixer jusqu'à 20% massique d'iode. Le complexe ainsi formé absorbe dans le domaine 620-640 nm.

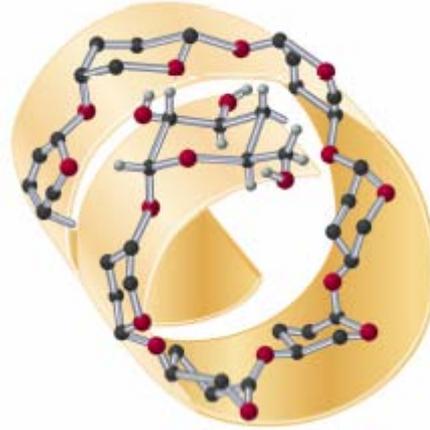


Figure 4: Structure hélicoïdale gauche de l'amylose

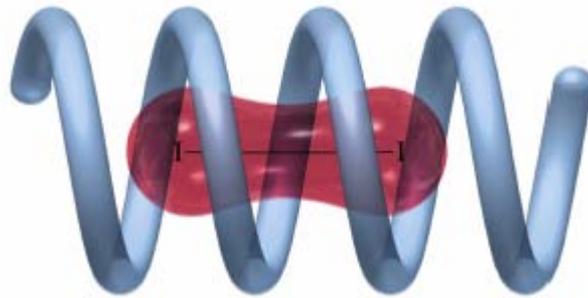


Figure 5: Complexe amylose-iode

## I.2. L'amylopectine

L'amylopectine (Figure 6) est le constituant majoritaire de l'amidon et possède la même unité monomérique que l'amylose. Selon l'origine botanique, sa masse molaire est comprise entre  $10^7$  et  $10^8$  g.mol<sup>-1</sup>. Outre une importante proportion de liaisons  $\alpha$ -(1,4), de l'ordre de 95%, la présence des liaisons  $\alpha$ -(1,6) (environ 5%) se produisant toutes les 25 à 70 unités glucosyl environ (Zobel 1988) entraîne la ramification des chaînes macromoléculaires. La structure en grappe ainsi formée a été représentée par Hizukuri (1986) (Figure 7).

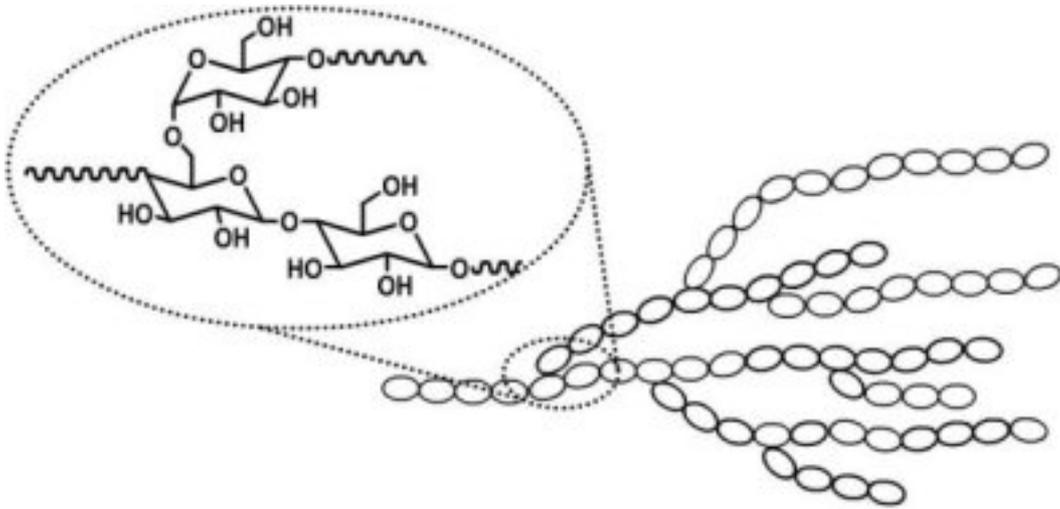


Figure 6: Structure de l'amylopectine

Cette structure permet de distinguer trois principaux types de chaînes :

- les chaînes de type A (DP $\approx$ 15) forment les arborescences terminales
- les chaînes de type B (DP $\approx$ 45) forment l'ossature de la molécule
- les chaînes de type C (DP $\approx$ 60) sont les chaînes initialement biosynthétisées et portent une extrémité réductrice

L'amylopectine fixe moins d'iode que l'amylose (<1% massique) et absorbe aux environs de 540 nm.

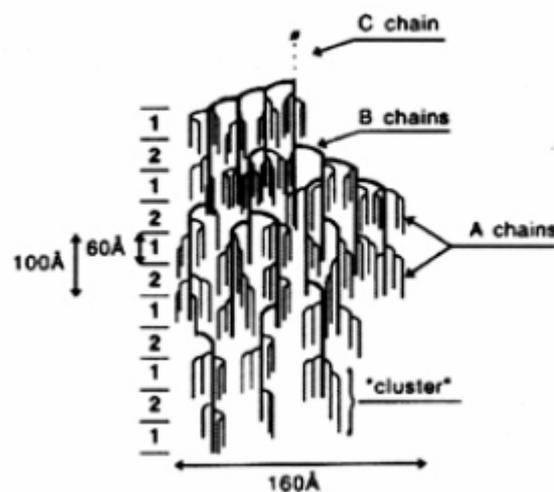


Figure 7: Modèle d'organisation des chaînes d'amylopectine (Buléon et al. 1990)

### I.3. L'organisation semi-cristalline

Au sein du grain, l'amidon adopte une structure semi-cristalline. Les grains présentent une cohésion radiale covalente suivant l'axe longitudinal des macromolécules et une cohésion tangentielle due à l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires. L'alternance de zones semi-cristallines et amorphes conduit à l'obtention d'une structure multi-concentrique autour d'une zone centrale appelée le hile (Figure 8). Les zones amorphes sont essentiellement constituées d'amylose et des zones de branchement de l'amylopectine, alors que les zones semi-cristallines sont formées principalement par la structure en hélice gauche double des chaînes pendantes de type A de l'amylopectine. Il existe également des formes de co-cristallinités avec l'amylose.

En fonction de l'origine botanique, l'amidon natif présente un taux de cristallinité compris entre 20 et 45%. Il possède plusieurs allomorphes : les types A (structure monoclinique) (Figure 9), B (structure hexagonale) (Figure 10) (Imberty et al. 1988) et C. Ces trois types dépendent du rapport amylose/amylopectine, de la distribution des masses molaires, du nombre de ramifications et de la longueur des chaînes externes d'amylopectine. Des interactions de Van der Waals et hydrogène permettent de stabiliser la structure. L'eau intervient également dans la structure cristalline (Buléon et al. 1998b).

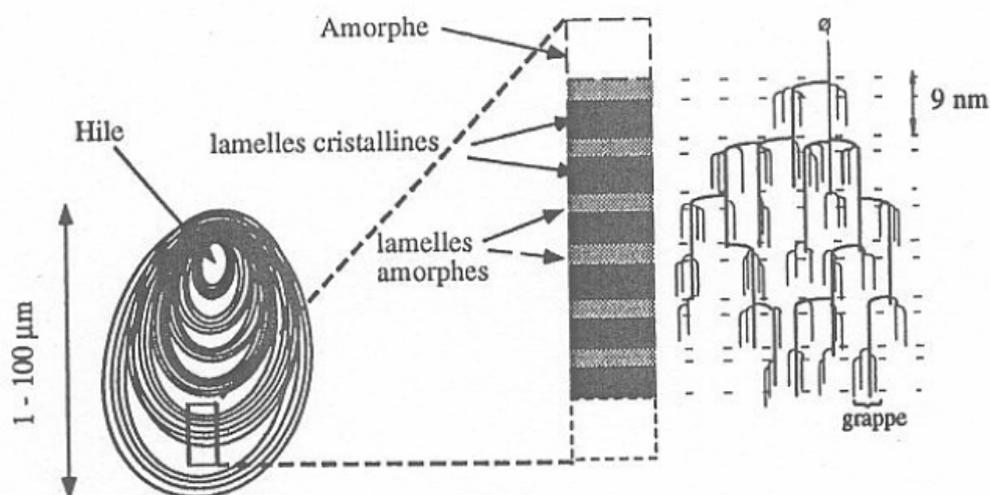
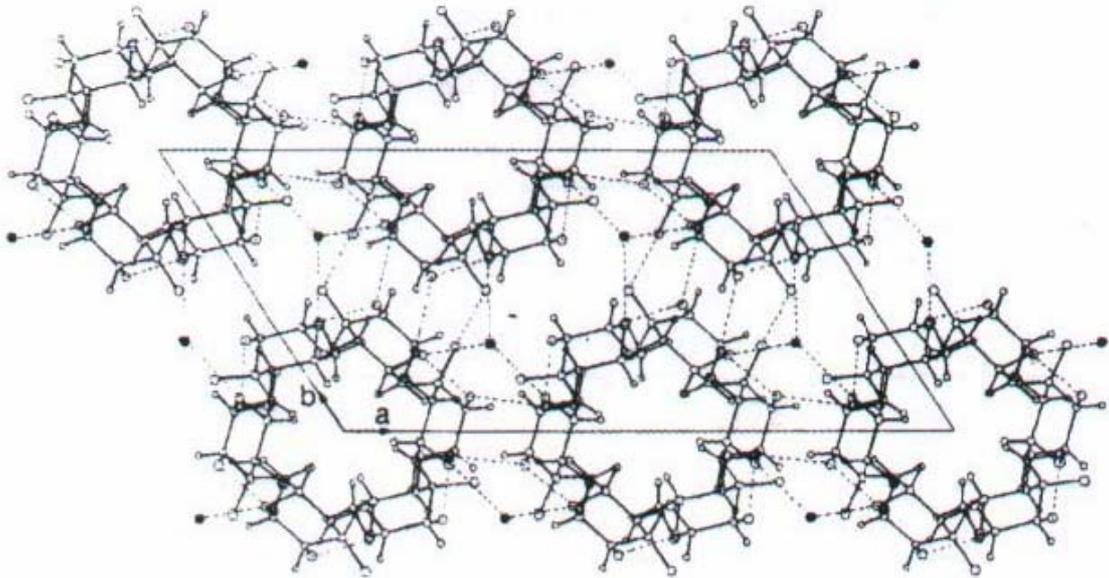
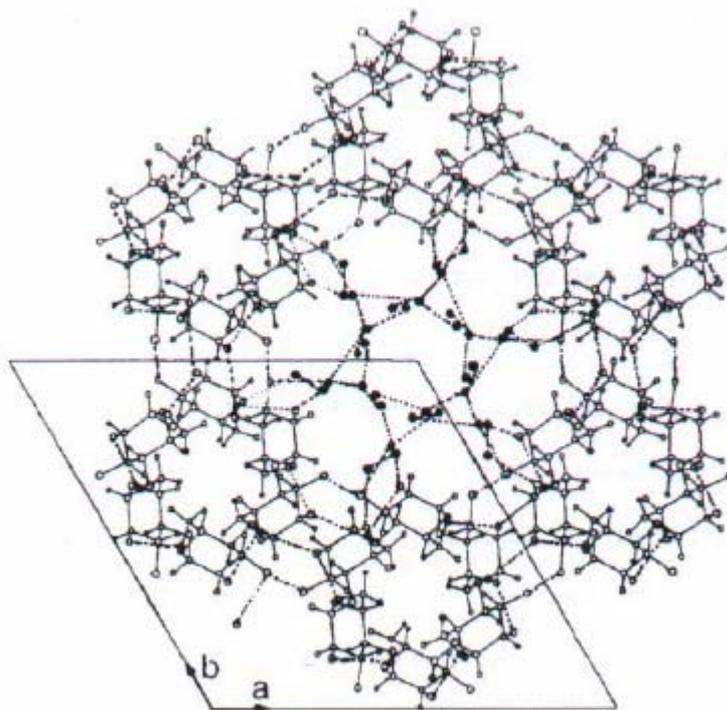


Figure 8: Structure d'un grain d'amidon d'après Jenkins et Donald (1995)



**Figure 9: Représentation de la maille cristalline d'amylose de type A d'après Imberty et al. (1988), où (●) représente une molécule d'eau et (---) une liaison hydrogène**



**Figure 10: Représentation de la maille cristalline de type B d'après Imberty et al. (1988), où (●) représente une molécule d'eau et (---) une liaison hydrogène**

## II. L'amidon plastifié

L'amidon plastifié aussi appelé « amidon thermoplastique » peut être transformé par des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. A l'état natif, sa température de dégradation est inférieure à sa température de fusion (Shogren 1992) à cause de la densité des interactions hydrogène intermoléculaires. Il est donc nécessaire d'incorporer des plastifiants. Le plastifiant, généralement de faible masse molaire, augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires en accroissant le volume libre et en diminuant la viscosité à l'état fondu (Figure 11). La mobilité accrue se traduit notamment par une diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère, ainsi que par une diminution de sa température de fusion  $T_f$ .

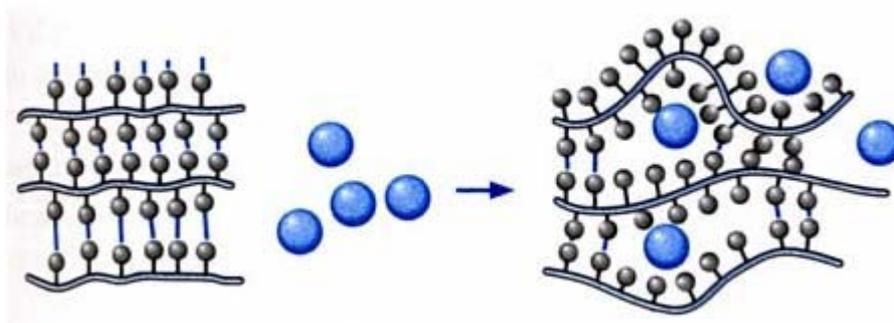


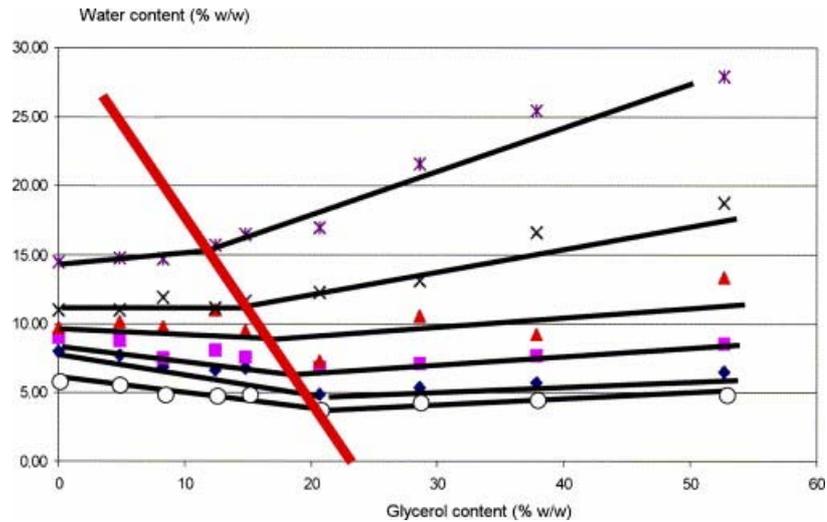
Figure 11: Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire

### II.1. Les plastifiants de l'amidon

De nombreux auteurs se sont penchés sur le pouvoir plastifiant de certaines molécules sur l'amidon. Etant donné son caractère hydrophile, l'eau est le plastifiant naturel le plus efficace de l'amidon (Tomka 1991, Kalichevsky et al. 1992, Van Soest 1996...). Cependant l'eau est un plastifiant volatil susceptible de s'évaporer pendant la mise en œuvre ou pendant le stockage ultérieur des matériaux obtenus. La diminution du taux de plastifiant peut

entraîner la reformation des interactions intermoléculaires. Cette reformation se traduit notamment par une réorganisation de chaînes (phénomène de rétrogradation ou de densification). D'autres molécules moins volatiles sont donc utilisées. Il s'agit le plus souvent de composés comportant des groupements hydroxyles (polyols) favorisant la compatibilité avec l'amidon et diminuant l'intensité des interactions hydrogène entre chaînes. Parmi ceux-ci, le plus utilisé dans la littérature est le glycérol (Hulleman et al. 1999, Lourdin et al 1997a, Poutanen et al. 1996, Van Soest et al. 1994, Delville et al. 2001). On peut citer d'autres polyols tels que les glycols (Shogren et al. 1992), sorbitol (Gaudin et al. 2000), xylitol (Lourdin et al. 1995), fructose (Kalichevsky et Blanshard 1993), glucose (Ollett et al. 1991). L'urée (Shogren et al. 1992), voire des mélanges de plusieurs molécules (éthylènebisformamide et sorbitol (Yang et al. 2006), maltose et glycérol (Follain et al. 2006)) sont aussi parfois utilisés.

Quel que soit le composé utilisé, l'eau est généralement présente au sein du matériau amylicé et influence ses propriétés. Il s'agit donc d'un système ternaire pouvant présenter différentes phases. Ainsi, à haute teneur en glycérol, certains auteurs notent l'apparition de domaines enrichis ou appauvris en glycérol (Lourdin et al. 1997a, 1998). Récemment, Godbillot et al. (2006) ont proposé un diagramme de phase pour le système amidon/eau/glycérol en fonction de la teneur en plastifiants, mettant en évidence les différentes interactions pouvant se produire (Figure 12). En fonction du taux de glycérol et d'humidité relative, le plastifiant se trouverait sous différents états dans la matrice amylicée. Ce plastifiant peut occuper les sites de sorption spécifique de l'amidon à faible teneur en eau et en glycérol, ou au contraire se trouver dans un état libre lorsque ces sites de sorption sont saturés, à forte humidité relative ou à forte concentration en glycérol. Entre ces deux extrêmes, de complexes interactions entre les trois constituants du système peuvent se produire. Selon Godbillot et al. (2006), le maximum de glycérol susceptible de jouer un rôle de plastifiant en se fixant sur les sites de sorption spécifique de l'amidon serait dépendant de la teneur en eau.



**Figure 12: Isothermes de sorption d'eau d'amidon en fonction de la teneur en glycérol à différentes humidités relatives (□ 11%, ◆ 33% ERH, ■ 44%, ▲ 58%, × 68%, \* 80%) d'après Godbillot et al. (2006)**

## II.2. Procédés de mise en forme de l'amidon

La mise en œuvre de l'amidon doit dans un premier temps lui faire perdre sa structure granulaire organisée. Deux principales techniques ont été développées permettant d'obtenir un matériau homogène et dense par ajout de plastifiants. Les deux méthodes de préparation impliquent une fusion des zones cristallines, mais différent par la teneur en eau utilisée :

- le casting, en présence d'un excès d'eau
- l'extrusion, à plus faible teneur en eau

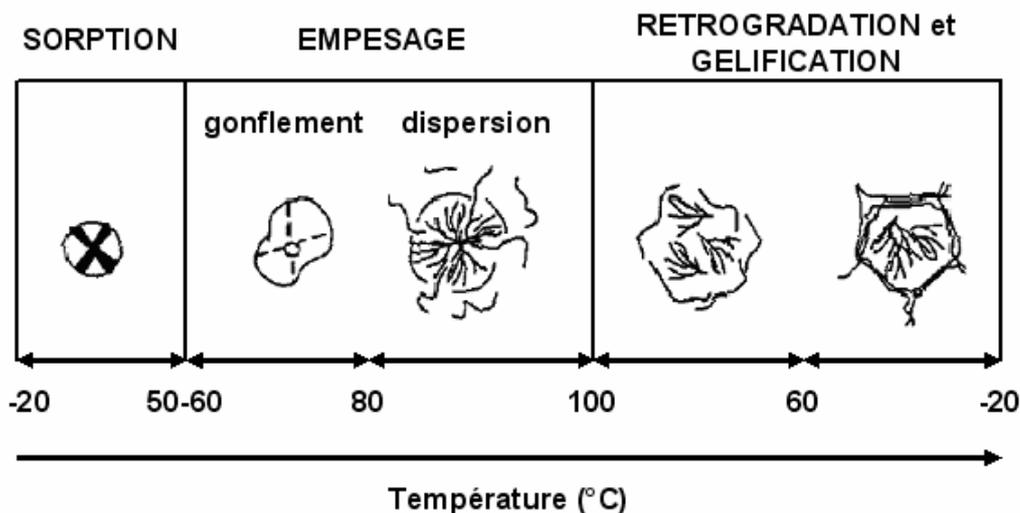
### II.2.a. Le casting

Le casting a été développé et étudié par de nombreux auteurs (Wolff et al. 1951, Lourdin et al. 1997b, Bizot et al. 1997) et permet l'obtention de films. Cette technique fait référence au phénomène irréversible de gélatinisation de l'amidon. Il se produit lorsque l'amidon est chauffé en présence d'un excès d'eau au-delà d'une température dite de gélatinisation. Cette température, influencée par des facteurs génétiques et environnementaux (Freeman et al. 1968), est généralement comprise entre 50 et 70°C (Tableau 2).

Amidon	$\Delta H$ (cal/g)	$T_{\text{début}}$ (°C)	$T_{\text{max}}$ (°C)	$T_{\text{fin}}$ (°C)
Blé	2,4	54	69	86
Mais	3,7	67	78	95
Pomme de terre	5,5	57	71	94
Riz	3,4	66	82	100

**Tableau 2: Températures et enthalpies de gélatinisation d'amidon de diverses origines botaniques d'après Stevens et Elton (1971)**

Au cours du chauffage, l'amidon subit diverses transformations : sorption d'eau (gonflement), empesage (gélatinisation) et dispersion (solubilisation), puis rétrogradation (formation d'un gel physique) (Figure 13). Sous l'action de la température, les liaisons hydrogène se rompent et les doubles hélices se dissocient pour s'associer à des molécules d'eau. Dans le même temps, les macromolécules de plus faible masse molaire (amylose notamment) sont séparées du granule. Le phénomène conduit à l'obtention d'une suspension d'amidon constituée de macromolécules dispersées (amylose) et de « fantômes » de grain (amylopectine). Il peut être suivi notamment par microscopie optique sous lumière polarisée, par observation de la disparition des croix de Malte.



**Figure 13: Phénomènes intervenant au cours de la gélatinisation de l'amidon**

En partant d'un mélange de 1 à 6% en masse d'amidon natif dans l'eau, deux techniques sont utilisées :

- en réacteur de type Brabender sous pression atmosphérique et traitement à 90-95°C (Rindlav-Westling et al. 1998).
- en réacteur haute pression sous atmosphère inerte à 120-140°C (Gaudin et al. 2000, Lourdin et al. 1997b, Myllärinen et al. 2002a).

La solution obtenue est ensuite coulée dans un moule (anti-adhérent) et laissé à refroidir jusqu'à température ambiante (Rindlav-Westling et al. 1998) ou à une température proche de la température de gélatinisation (Myllärinen et al. 2002a) pour prévenir une recristallisation.

La fusion des zones cristallines peut également se faire en présence d'une teneur moindre en eau. On utilise dans ce cas le procédé d'extrusion.

## II.2.b. L'extrusion

La deuxième technique de mise en forme de l'amidon couramment utilisée est l'extrusion, technique classique de transformation et de mise en œuvre des polymères. L'amidon est progressivement transformé en une phase fondue homogène, sous l'action combinée de l'énergie thermique (chauffage) et de l'énergie mécanique (rotation de/des vis).

Lors de l'extrusion, différents phénomènes se produisent successivement : (i) fragmentation des grains d'amidon, (ii) rupture des liaisons hydrogène (déstructuration et plastification), (iii) fusion et (vi) dépolymérisation partielle, conduisant à l'obtention d'un matériau visqueux et homogène (Figure 14). Ces transformations ne sont possibles que grâce à l'ajout des plastifiants. Selon le taux introduit, la température de fusion est déplacée vers de plus basses températures (110-190°C) (Tomka 1990, Lin et al. 1995).

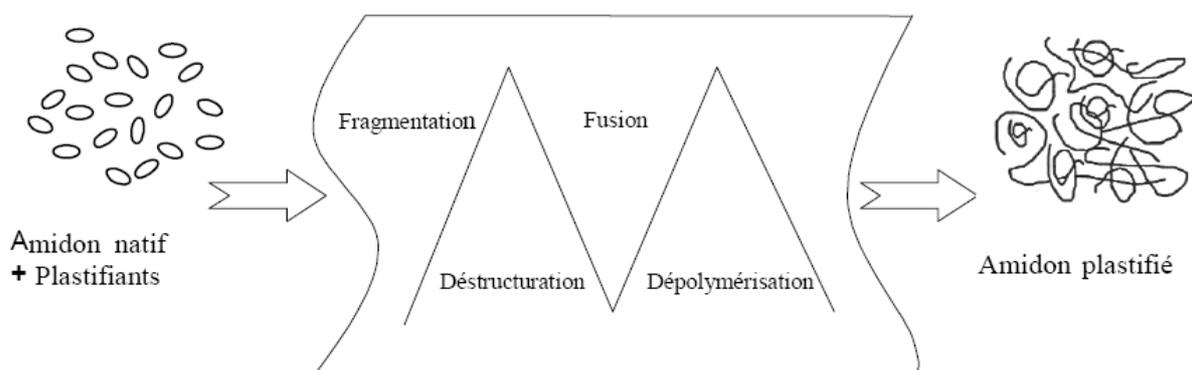


Figure 14: Transformation de l'amidon natif en amidon plastifié d'après Poutanen et Forssell (1996)

L'intensité de la transformation de l'amidon est liée à l'intensité du traitement thermomécanique appliquée pendant le procédé. Les variables d'extrusion, telles que la température et la vitesse de rotation des vis, peuvent permettre d'évaluer cette intensité de traitement au travers de l'énergie mécanique spécifique. Cette énergie, relative à la quantité d'énergie mécanique appliquée par unité de masse de matière extrudée, se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$EMS(kJ / kg) = \frac{\text{Couple de la vis} \times \text{Vitesse de rotation}}{\text{Débit massique}}.$$

L'EMS (ou SME en anglais) est un paramètre important de la mise en œuvre de l'amidon plastifié car une variation de celle-ci influe notamment sur le niveau de déstructuration (Senouci et al. 1986, Della Valle et al. 1989). En outre selon Ollett et al. (1990), une énergie de l'ordre de 400 J.g<sup>-1</sup> serait nécessaire à la perte de la structure granulaire. Cette forte sensibilité à l'EMS fait que l'amidon plastifié est parfois qualifié de matériau « thermo-mécano-plastique » (Avérous 2004).

L'amidon est partiellement dégradé au cours de l'extrusion. Des mesures de viscosité intrinsèque (Vergnes et al. 1987, Della Valle et al. 1995) ou des mesures par chromatographie d'exclusion stérique à chaud (Orford et al. 1993, Sagar et Merrill 1995) ont en effet mis en évidence des scissions de chaînes. Les chaînes pendantes d'amylopectine seraient plus sensibles à cette dégradation (Baud et al. 1999). La dégradation des chaînes est notamment influencée par la teneur en eau, la température et la vitesse de vis, et donc par les énergies thermique et mécanique. La contribution relative de chacune de ces deux énergies ne reste que partiellement connue car interdépendantes. Wang et al. (1989) ont toutefois montré que l'énergie d'activation due au cisaillement est plus faible que celle due à l'énergie thermique, suggérant une prépondérance de la contribution mécanique. D'après Davidson et al. (1984a, 1984b) cependant, la dégradation mécanique prédominerait à basse température, et la dégradation thermique à haute température.

### **II.3. Les transitions thermiques de l'amidon plastifié**

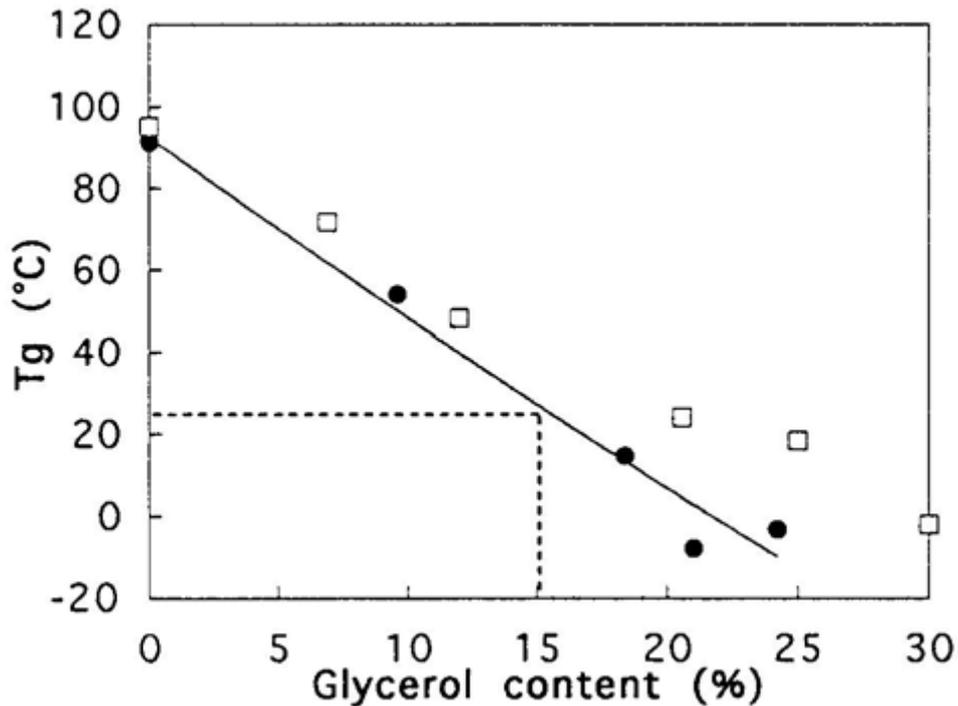
L'ajout de plastifiants permettant la mise en œuvre de l'amidon influe fortement sur ses propriétés thermiques. Il faut tout d'abord noter que les propriétés thermiques de l'amidon

natif sont mal connues, notamment sa température de transition vitreuse  $T_g$ . En effet, l'amidon se dégrade thermiquement avant que la  $T_g$  ne soit observée expérimentalement. Pour pallier ce problème, une estimation peut être faite par extrapolation d'une courbe d'évolution de température de transition vitreuse en fonction de la teneur en eau, ce qui conduit à l'estimation d'une  $T_g$  à environ 240-250°C. Une autre méthode, proposée par Orford et al. (1989) consiste à extrapoler la température de transition vitreuse de malto-oligosaccharides, ce qui donne 230°C.

En fonction de la nature et du taux de plastifiants incorporés, la température de transition vitreuse de l'amidon plastifié est plus ou moins diminuée. La  $T_g$  des matériaux plastifiés peut être prédite par l'emploi de l'équation de Couchman-Karasz (1978) qui suppose que les composants sont compatibles :

$$T_g = \frac{\sum_i W_i \Delta C p_i T_{g_i}}{\sum_i W_i \Delta C p_i}$$

où  $W_i$  est la fraction massique du composé  $i$ ,  $\Delta C p_i$  sa variation de capacité calorifique à la température de transition vitreuse et  $T_{g_i}$  sa température de transition vitreuse. Cette équation a notamment été utilisée par Kalichevsky (1992) sur des systèmes amylopectine-eau. Zeleznak et al. (1987) ont également noté la forte dépendance de la température de transition vitreuse d'un amidon de blé par rapport à l'eau. Cependant, comme évoqué précédemment (§ II.1), l'eau étant un plastifiant très volatil pendant la mise en œuvre, d'autres plastifiants moins volatils sont généralement utilisés lors de l'extrusion ou du casting. Ces molécules ont également un effet dépresseur sur la  $T_g$ . Ainsi, pour des taux de glycérol variant de 0 à 25%, la  $T_g$  diminue de 90°C à -10°C pour un amidon stocké à 57% d'humidité relative selon Lourdin et al. (1997b) (Figure 15).



**Figure 15:** Variation de la température de transition vitreuse d'un amidon de pomme de terre stocké à 57% HR en fonction de la teneur en glycérol; (□)  $T_g$  déterminée par DMA; (●)  $T_g$  déterminée par DSC

De même, Avérous et al. (2000a) ont déterminé l'influence de la teneur en glycérol sur la  $T_g$  d'un amidon par DSC et DMTA. Selon ces auteurs, la  $T_g$  de l'amidon est diminuée de 43°C à -20°C avec 13,5% et 53,8% de glycérol, respectivement.

Cependant, le glycérol s'associe à des molécules d'eau au sein de la matrice amyliacée et la  $T_g$  d'un amidon plastifié par ce polyol dépend aussi de sa teneur en eau, laquelle est sorbée au cours du stockage du matériau transformé. Lourdin et al. (1997a) ont ainsi étudié la variation de  $T_g$  d'amidon de pomme de terre en fonction de l'humidité relative pour différentes concentrations en glycérol (Figure 16). Leurs résultats sont en accord avec ceux de Forssell et al. (1997) qui montrent que pour une teneur constante en glycérol, la température de transition vitreuse peut encore varier de 150°C à 10°C pour des teneurs en eau allant de 1% à 17%.

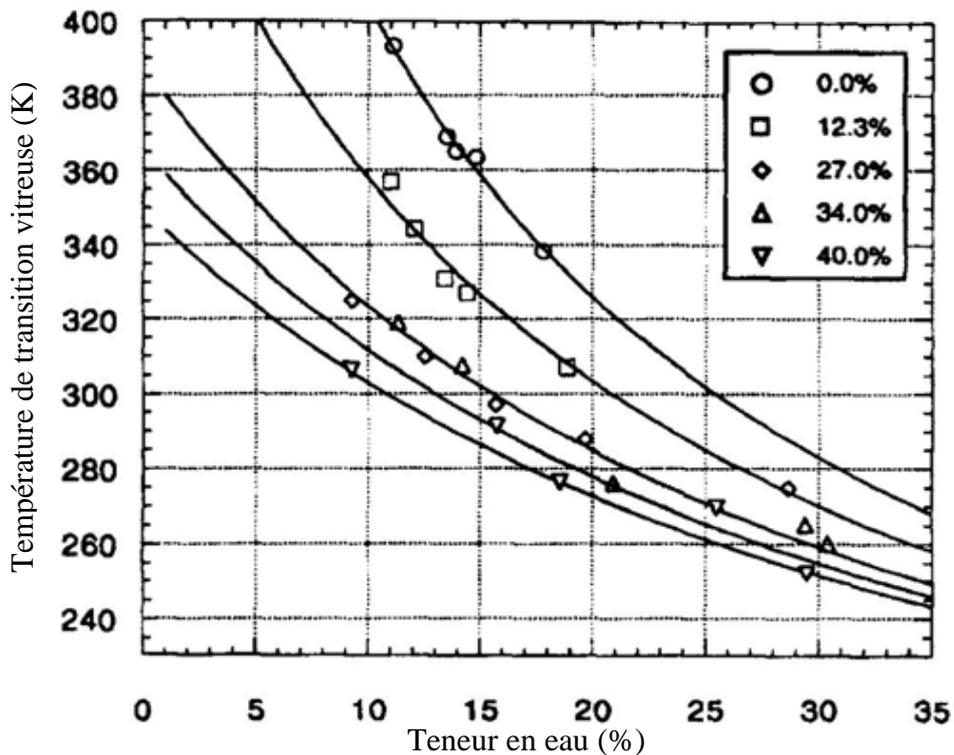


Figure 16: Variation de la température de transition vitreuse d'amidon de pomme de terre en fonction de la teneur en eau, à diverses concentrations de glycérol selon Lourdin et al. (1997a)

Si à de faibles concentrations en glycérol, les valeurs théoriques calculées selon l'équation de Couchman-Karasz correspondent aux valeurs expérimentales mesurées par Lourdin et al. (1997a), une déviation est observée pour des concentrations de glycérol supérieures à environ 25%, ce qui suggère qu'une séparation de phase se produit dans l'amidon plastifié. Ces résultats sont en accord avec une étude récente sur les propriétés rhéologiques d'amidon plastifié à forte teneur en glycérol (Rodriguez-Gonzalez et al. 2004).

## II.4. Propriétés mécaniques de l'amidon plastifié

Outre les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques sont affectées par la formulation de l'amidon. En fonction du taux de plastifiant incorporé, deux comportements distincts peuvent être observés :

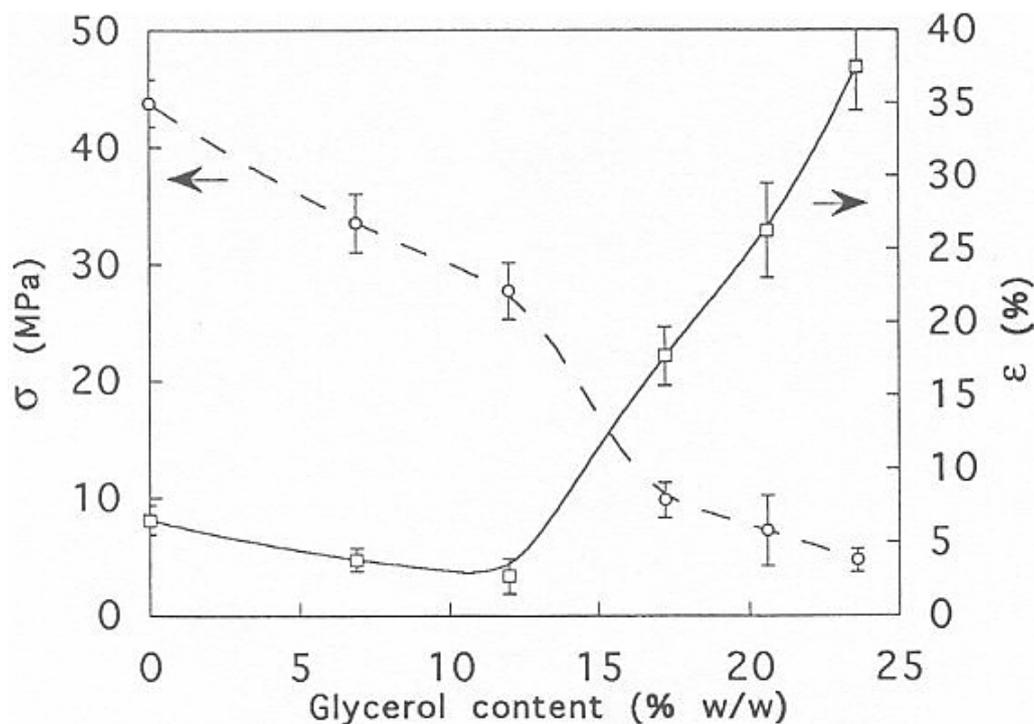
- un comportement de matériau plastifié

- un comportement de matériau antiplastifié

D'autre part, les matériaux obtenus sont susceptibles d'évoluer au cours du temps suite à des phénomènes de vieillissement.

#### II.4.a. La plastification

A l'instar des polymères synthétiques traditionnels, l'ajout de plastifiants induit généralement une diminution de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité, ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture (Gontard et al. 1993). Les travaux réalisés par Lourdin et al. (1997b) montrent également cette évolution classique au-delà de 12% de glycérol ajouté (Figure 17).



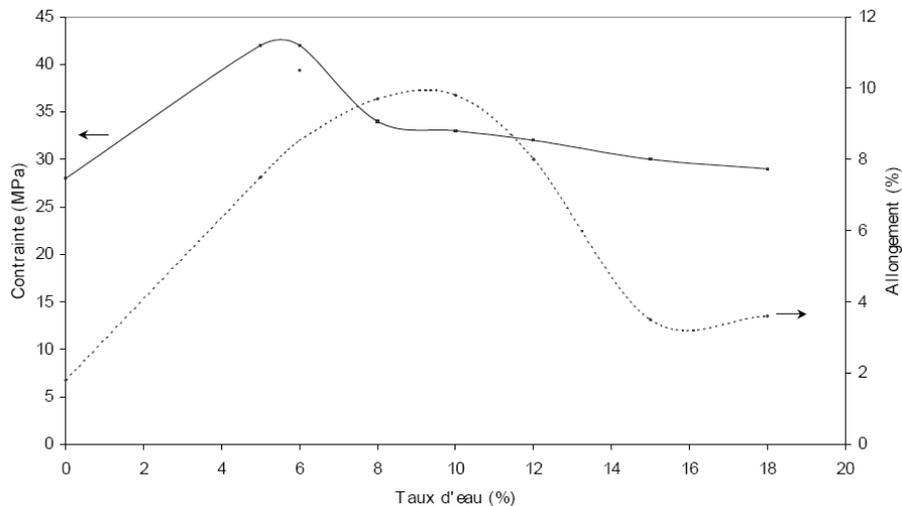
**Figure 17: Evolution de la contrainte maximale (○) et de l'allongement à la rupture (□) de films d'amidon de pomme de terre plastifié en fonction de la teneur en glycérol à 25°C d'après Lourdin et al. (1997b)**

Au-delà de 12% en glycérol environ, le comportement mécanique est fonction de la température de transition vitreuse par rapport à la température ambiante, valeur régulée par la teneur en eau et en glycérol.

Cependant, en deçà de cette concentration en glycérol dans le cadre de l'étude de Lourdin et al. (1997b), si la contrainte à la rupture diminue comme prévue, l'allongement à la rupture diminue également. Cette réduction est attribuée au phénomène d'antiplastification.

#### II.4.b. L'antiplastification

Le phénomène d'antiplastification se produit à de faibles teneurs en plastifiants. Il a été décrit abondamment pour des polymères synthétiques tels que le polycarbonate (Ngai et al. 1991), le polychlorure de vinyle (Guerrero 1989) ou le polystyrène (Anderson et al. 1995), Dans le cas de l'amidon il intervient généralement à des teneurs inférieures à 15% en plastifiant (Jackson et al. 1967). Par exemple, Chang et al. (2000) ont observé un phénomène d'antiplastification pour des films d'amidon de tapioca préparés par casting lorsque ceux-ci contiennent moins de 5% d'eau. En effet ces auteurs ont constaté une augmentation de la contrainte à la rupture à faible teneur en eau (Figure 18). Au-delà de 5%, l'action plastifiante de l'eau devient prépondérante. En présence de glycérol (Lourdin et al. 1997b) ou de sorbitol (Gaudin et al. 2000) l'antiplastification se traduit par une évolution inhabituelle de l'allongement à la rupture aux faibles taux de plastifiant.



**Figure 18: Propriétés mécaniques contrainte (—) / allongement (...) en fonction de la teneur en eau d'un amidon de tapioca plastifié d'après Chang et al. (2000)**

Les mécanismes gouvernant l'antiplastification ne sont pas totalement connus mais sont corrélés à la mobilité locale des chaînes macromoléculaires. Dans le cas d'un amidon

plastifié par du glycérol, Lourdin et al. (1997b) ont en effet observé par analyse mécanique dynamique (DMA) le décalage vers des températures plus élevées du  $\tan \delta$  d'une transition avec l'augmentation du taux de plastifiant. Cette transition, aux environs de  $-50^{\circ}\text{C}$ , correspond à la température de la transition secondaire sous vitreuse de l'amidon (transition  $\beta$ ), caractéristique de la mobilité locale des chaînes de polymère. L'ajout d'un plastifiant provoque simultanément deux phénomènes : une diminution de la  $T_g$  (s'accompagnant d'une diminution des performances mécaniques) et une augmentation de la  $T_\beta$  (entraînant une amélioration de ces mêmes performances). Aux faibles taux de plastifiant, la variation de  $T_\beta$  serait plus influente sur les propriétés à température ambiante ( $T_\beta < T_{\text{ambiante}} < T_g$ ) que celle de  $T_g$  d'où les comportements mécaniques singuliers obtenus. Gaudin et al. (2000), dans le cas d'un système amidon/eau/sorbitol, montrent également la relation existant entre la mobilité locale et les phénomènes d'antiplastification et concluent à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène plastifiant/amidon conduisant à une rigidification du matériau en deçà d'une concentration critique en plastifiants.

#### **II.4.c. Le vieillissement de l'amidon**

Outre la nature et le taux de plastifiants incorporés pendant la mise en forme, les conditions de stockage jouent également un rôle sur les propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon. Ainsi, non seulement la température et la durée de stockage, mais également l'humidité relative du conditionnement sont susceptibles de conduire à des modifications structurales. Deux types principaux de vieillissement peuvent intervenir dans le cas de l'amidon :

- le vieillissement physique avec densification, se déroulant à une température inférieure à la température de transition vitreuse.
- le vieillissement par recristallisation, ou rétrogradation, se produisant à une température supérieure à la température de transition vitreuse.

Le vieillissement physique se produit dans un domaine de température limité par la température de transition vitreuse ( $T_\alpha$ ) et la première température de transition sous-vitreuse ( $T_\beta$ ). Entre ces deux limites, bien que l'amplitude des mouvements macromoléculaires d'ensemble soit diminuée, les mouvements locaux sont toujours possibles ce qui permet au matériau d'évoluer vers un état d'équilibre. Le phénomène de vieillissement physique des

matériaux amylicés a été observé par de nombreux auteurs (Kalichevsky et al. 1992, Appelqvist et al. 1993, Shogren 1992). Thiewes et al. (1997) ont montré que ce vieillissement est comparable à celui rencontré dans le cas des polymères synthétiques. Cette évolution se traduit par un arrangement plus compact des chaînes (densification) et par le développement d'interactions entre les unités structurales (diminution de l'enthalpie du système). D'un point de vue mécanique, le vieillissement physique s'accompagne d'une diminution de l'élongation à la rupture et d'une augmentation de la rigidité (Van Soest et al. 1996a).

Lorsque l'amidon est stocké à forte humidité relative, ou contient un taux important de plastifiants, sa température de transition vitreuse est susceptible de se situer en dessous de la température ambiante ou de la température stockage, ce qui conduit à la rétrogradation du matériau amylicé. Dans de telles conditions, le matériau se trouve dans un état caoutchoutique dans lequel son degré de cristallinité peut fortement varier (Smits et al. 2003, Delville et al. 2003, Forssell et al. 1999). Cette recristallisation se poursuit pendant plusieurs semaines (Avérous et al. 2000a, 2000b) et s'accompagne d'une variation des propriétés mécaniques (Van Soest et al. 1996b, Van Soest et al. 1997a, Kuutti et al. 1997) (Tableau 3). L'évolution des propriétés serait due selon Van Soest et al. (1996c) à la formation de structures cristallines de type B pendant la rétrogradation.

Ratio glycérol/amidon	2 semaines de vieillissement			6 semaines de vieillissement		
	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale $\sigma$ (MPa)	Allongement à la rupture $\epsilon$ (%)	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale $\sigma$ (MPa)	Allongement à la rupture $\epsilon$ (%)
	0,135	997 (59)	21,4 (1,0)	3,8 (0,3)	1144 (42)	21,4 (1,7)
0,257	52 (9)	3,3 (0,1)	126,0 (2,0)	116 (11)	4,0 (0,1)	104,0 (4,7)
0,358	26 (4)	2,6 (0,1)	110,0 (11,1)	45 (5)	3,3 (0,1)	98,2 (5,2)
0,538	2 (1)	0,6 (0,2)	90,7 (4,8)	11 (1)	1,4 (0,1)	60,4 (5,2)

**Tableau 3: Evolution des propriétés mécaniques d'un amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol, stocké à 23°C et 50% HR, d'après Avérous et al. (2000a) ; écarts-types entre parenthèses**

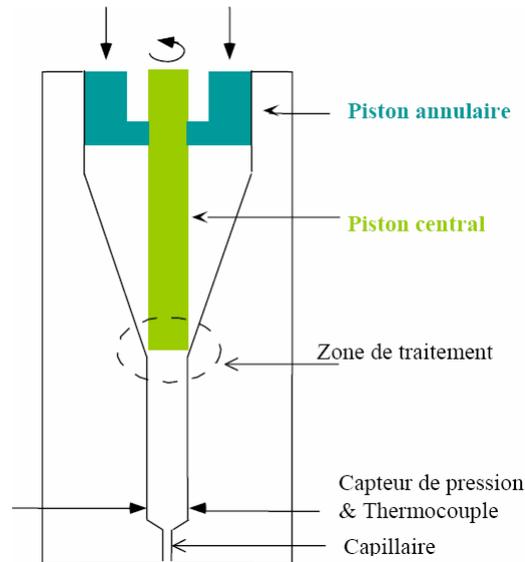
Les deux types de vieillissement, bien que différant dans leurs mécanismes (mouvements locaux pour le vieillissement physique, mouvements globaux coordonnées pour la rétrogradation), conduisent au même résultat final : la création de contraintes internes par densification ou recristallisation limitant les performances mécaniques à rupture des matériaux amylicés.

## **II.5. Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu**

Lors de la mise en forme, l'intensité de la transformation subie par l'amidon plastifié est directement dépendante de la température, de la teneur en plastifiant, ainsi que de du traitement mécanique (Mc Master et al. 1987, Parker et al. 1990a, 1990b). Ces paramètres influençant la structure moléculaire du matériau, ils modifient également les propriétés d'écoulement du produit. Compte tenu de l'importance du traitement mécanique, les techniques classiques d'analyse rhéologique des thermoplastiques ne sont pas adaptées pour les matériaux amylicés, ceux-ci se comportant principalement comme des matériaux solides dans ces conditions (Della Valle et al. 1998). D'autres méthodes permettant de contrôler ce traitement mécanique ont donc été développées :

- le rhéomètre à pré-cisaillement (Rhéoplast)
- la filière rhéomètre, permettant des mesures en ligne au cours du procédé

Le Rhéoplast (Figure 19) est formé de deux cylindres coaxiaux avec le cylindre central en rotation. La vitesse de rotation du cylindre central détermine l'énergie mécanique fournie.



**Figure 19: Schéma du Rhéoplast**

En utilisant cette méthode, Vergnes et al. (1987) ont étudié le comportement rhéologique de l'amidon de maïs fondu en fonction de la température, de la teneur en eau, et de l'énergie mécanique  $W$ . L'intensité du traitement mécanique peut également être évaluée en utilisant l'EMS en déterminant le couple moyen (Della Valle et al. 1996).

Les résultats sont caractéristiques du comportement d'un matériau non-Newtonien rhéofluidifiant. En effet la viscosité de l'amidon diminue quand la vitesse de cisaillement augmente. Cette évolution peut être décrite par une loi de type puissance, caractéristique d'un comportement pseudoplastique :

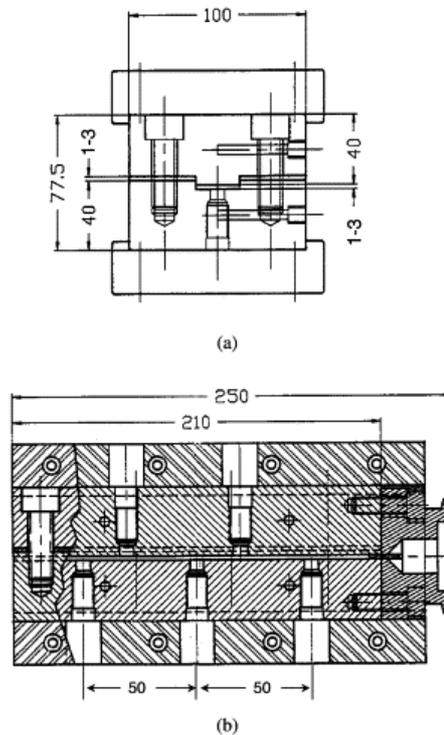
$$\eta = K|\dot{\gamma}|^{m-1}$$

avec  $\eta$  la viscosité,  $\dot{\gamma}$  la vitesse de cisaillement,  $K$  l'indice de consistance et  $m$  l'indice de pseudoplasticité.  $K$  et  $m$  sont également dépendants de la température, de la teneur en eau et de l'énergie mécanique.

D'autre part, l'étude de Vergnes et al. (1987) a montré que la viscosité diminue quand la température, l'intensité du traitement et la teneur en eau augmentent.

La deuxième méthode consiste en l'association d'une filière instrumentée en capteurs de pression et de température (Figure 20) avec l'outil de mise en forme, souvent une extrudeuse mono- (Padmanabhan et al. 1991) ou bi-vis (Aichholzer et al. 1998). L'EMS fournie est liée notamment aux capacités de la machine, ainsi qu'à la géométrie de la vis utilisée. Les relevés du gradient de pression le long de la filière ainsi que la mesure du débit

matière permettent de déterminer la viscosité du produit dans les conditions d'extrusion fixées.



**Figure 20: Schéma d'une filière plate instrumentée d'après Martin et al. (2003)**

Dans le cas d'une monovis, la principale difficulté réside dans le contrôle de l'EMS lors des différentes extrusions. La variation de la vitesse de cisaillement se fait au travers de la vitesse de rotation de la vis. Or pour une monovis, toute variation de cette vitesse se traduit par une variation de l'EMS. Ce problème peut être partiellement résolu par une variation simultanée du débit matière et de la vitesse de rotation (Martin et al. 2003).

Les mesures en ligne ont été menées sur plusieurs types d'amidon. Martin et al. (2003) (Figure 21) ont proposé un modèle global pour la viscosité de l'amidon de blé, tenant compte de la température  $T$ , de la teneur en eau  $MC$  et en glycérol  $GC$ , ainsi que de l'énergie mécanique spécifique  $SME$ , en introduisant des coefficients  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta$  :

$$K = K_0 \times \exp \left[ \frac{E}{RT} - \alpha MC - \alpha' GC - \beta SME \right]$$

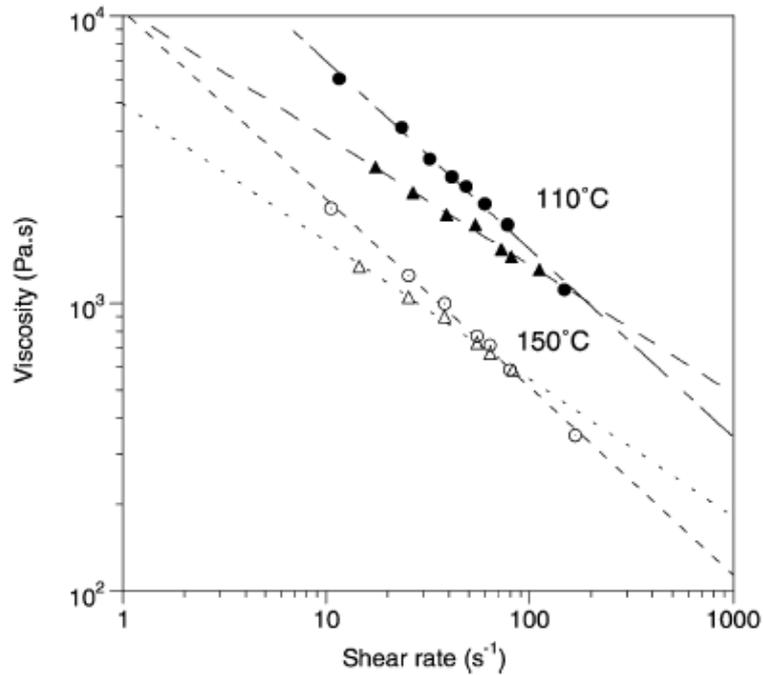


Figure 21: Viscosité d'un amidon de blé contenant 35% de glycérol à 110°C (symboles pleins) et 150°C (symboles ouverts) à (●) SME= 300-350 kWh/t et (▲) SME=650 kWh/t d'après Martin et al. (2003)

Della Valle et al. (1995) (Figure 22) ont proposé un modèle similaire pour l'amidon de pomme de terre, bien que leur étude ait été réalisée sur des matériaux ne contenant pas de glycérol. Ces auteurs ont également proposé un modèle pour la variation de l'indice de pseudoplasticité  $m$  tenant compte des diverses variables d'extrusion et de formulation d'amidon, ainsi que les couplages entre ces variables.

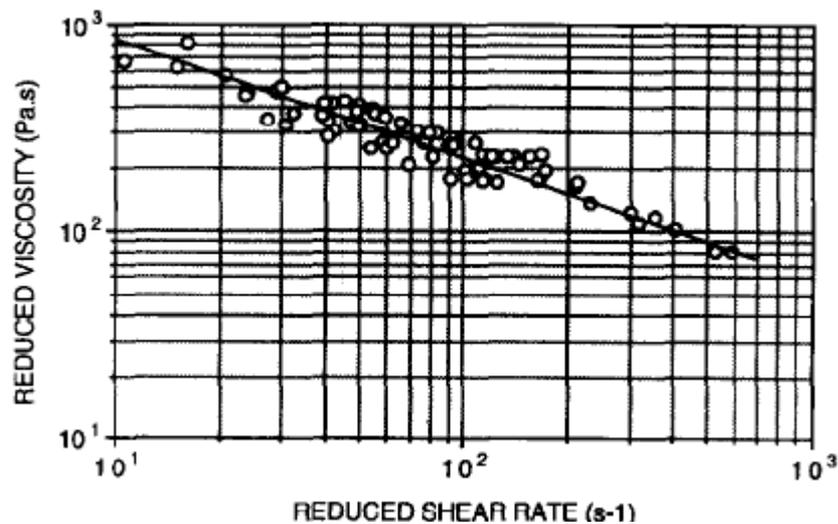


Figure 22: Courbe de viscosité de l'amidon de pomme de terre à 160°C, EMS de 220 kWh/t et teneur en eau de 26%, d'après Della Valle et al. (1995)

Padmanabhan et al. (1991), ainsi que Willett et al. (1995) ont étudié l'amidon de maïs en utilisant ce procédé, mais leurs études évaluent mal l'énergie mécanique fournie ou n'en tiennent pas compte.

Les différences de comportement en fonction de la nature de l'amidon sont généralement attribuées aux teneurs en amylose et amylopectine (Lai et al. 1990), ainsi qu'à la masse de ces chaînes macromoléculaires (Della Valle et al. 1995). Une forte teneur en amylose entraînerait de plus fortes viscosités (Van Soest et al. 1997b, Thuwall et al. 2006), l'amylose présentant une morphologie plus enchevêtrée que l'amylopectine.

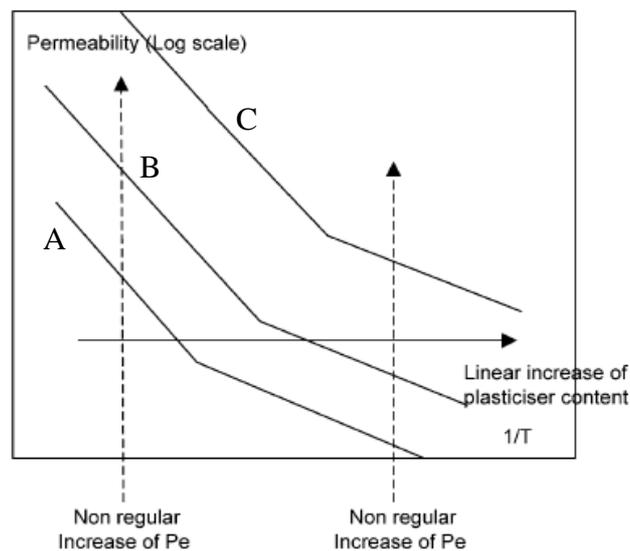
## **II.6. Perméabilité à l'oxygène**

Dans les applications de type emballage alimentaire, outre les propriétés mécaniques, les propriétés barrière, notamment à l'oxygène  $O_2$ , tiennent un rôle important dans le choix du matériau. La perméabilité aux gaz  $P_e$  est définie par le produit de la diffusion  $D$  et de la solubilité  $S$  du gaz considéré dans le matériau. Elle est influencée par des facteurs propres au perméant (polarité, volume de la molécule...) ainsi que par les propriétés de la matrice polymère. La mobilité de la matrice est en effet primordiale, car elle détermine la facilité avec laquelle le perméant traverse le matériau. Tout facteur modifiant cette mobilité affecte également ses propriétés de transport (Miller et al. 1997). On peut parmi eux retenir la structure chimique, le volume libre, la cristallinité, la masse molaire, la densité, la tacticité ainsi que les conditions de synthèse et de mises en œuvre qui font varier l'ensemble de ces paramètres (Jasse et al. 1994). L'influence de la plastification est en outre importante, le taux de plastifiant faisant varier la température de transition vitreuse.

Dans le cas de l'amidon, l'origine botanique ne semble pas jouer de rôle. En effet, la perméabilité à l'oxygène est quasi identique dans le cas de films d'amylopectine et d'amylose (Rindlav-Westling et al. 1998, Stading et al. 2001, Forssell et al. 2002). Cependant, Rindlav-Westling et al. (1998) notent que cette perméabilité est légèrement plus élevée dans le cas de l'amylopectine.

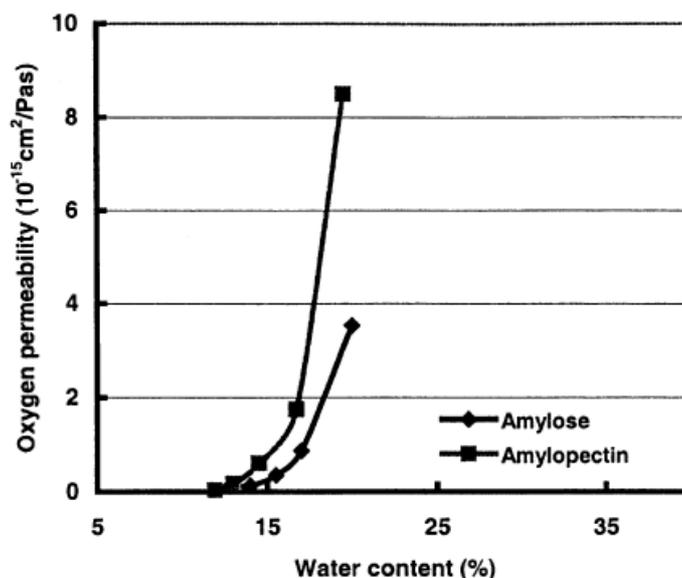
Le principal facteur influençant cette perméabilité reste la teneur en eau du matériau amylicé, compte tenu de son effet plastifiant. De nombreux auteurs rapportent ainsi que l'amidon présente de bonnes propriétés barrière à l'oxygène en milieu peu humide,

comparables à celles des polymères synthétiques utilisés pour leur résistance au transport d'O<sub>2</sub>, mais que celles-ci sont fortement dégradées dans des environnements à forte humidité relative. Dole et al. (2004) expliquent ceci en représentant schématiquement l'évolution de la perméabilité par rapport à la température de transition vitreuse (Figure 23). Au passage de la T<sub>g</sub>, dont la valeur est déterminée par la teneur en plastifiants, la diffusion du perméant est facilitée par l'augmentation de la mobilité de la matrice et un changement de pente est observé. Ce changement de pente est décalé non seulement horizontalement, sous l'effet de la plastification, mais également verticalement, ce qui suggère la mise en place d'interactions spécifiques ou de morphologies particulières sous l'action des plastifiants.



**Figure 23: Représentation schématique de l'évolution de la perméabilité en fonction de la température pour trois teneurs en plastifiants (A, B, C) d'après Dole et al. (2004)**

La mobilité accrue au passage de la température de transition vitreuse est en accord avec les résultats de Benczedi (1999) ou Stading et al. (2001). Forssell et al. (2002) montrent ainsi que la perméabilité à l'oxygène est augmentée par un facteur pouvant atteindre 10 quand la teneur en eau passe de 15 à 20% (Figure 24).



**Figure 24: Perméabilité à l'oxygène de films d'amylose et d'amylopectine en fonction de la teneur en eau d'après Forssell et al. (2002)**

La mobilité de la matrice peut évidemment être augmentée simplement sous l'action de la température. Ceci entraîne une dépression des propriétés barrière par une augmentation du coefficient de diffusion (Sala et al. 1993), notamment au passage de la  $T_g$  (Tableau 4).

Température (°C)	$Pe_{O_2}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$D_{O_2}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
25	$8,6 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
40	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
45	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$7,8 \cdot 10^{-12}$
50	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
55	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$4,2 \cdot 10^{-11}$

**Tableau 4: Evolution de la perméabilité et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'amidon plastifié à 65% HR en fonction de la température d'après Sala et al. (1993)**

L'ajout d'un plastifiant peut cependant avoir une faible influence. Dans le cas d'un faible taux, le phénomène d'antiplastification peut se produire, ce qui diminue la mobilité des chaînes en accord avec les observations faites par Dole et al. (2004) quant à l'existence d'interactions particulières. Gaudin et al. (2000) (Tableau 5) rapportent ainsi, dans le cas d'un amidon plastifié avec 28% de sorbitol, une forte augmentation de la perméabilité à l'oxygène avec la teneur en eau liée à un passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Cependant,

pour un film contenant 8,8% de sorbitol, un phénomène d'antiplastification se produit. Les fortes interactions entre amidon et sorbitol restent prépondérantes par rapport à l'effet plastifiant de l'eau. La perméabilité à l'oxygène est alors faiblement affectée par l'augmentation de la teneur en eau.

HR (%)	Teneur en sorbitol			
	8,8%		28%	
	Teneur en eau (%)	$P_{eO_2}$ ( $10^{-16}$ cm <sup>3</sup> cm/cm <sup>2</sup> s Pa)	Teneur en eau (%)	$P_{eO_2}$ ( $10^{-16}$ cm <sup>3</sup> cm/cm <sup>2</sup> s Pa)
57	10,7	0,15(0,06)	11,2	1,30(0,40)
60	11,0	0,24(0,01)	12,0	2,10(0,30)
70	13,0	0,60(0,07)	16,5	19,43(2,20)
80	16,5	2,70(0,90)	22,0	127,20(35,40)
90	23,8	4,30(0,40)	29,0	934,60(48,20)

**Tableau 5: Variation de la perméabilité à l'oxygène d'amidon en fonction du taux de sorbitol et de l'humidité relative d'après Gaudin et al. (2000) ; écarts-types entre parenthèses**

La majorité des interprétations sont faites d'un point de vue de perméabilité globale, et sont souvent reliée à une variation de la diffusivité dans la matrice amidon. Dole et al. (2004) ont montré que la solubilité des gaz est également un facteur important (Tableau 6). Selon ces auteurs, l'augmentation de la perméabilité à l'oxygène après plastification et hydratation serait majoritairement due à une augmentation de la solubilité et non simplement à l'augmentation de la diffusivité.

	Amidon				Amidon plastifié (12% glycérol)	
	0% HR		50% HR		0% HR	50% HR
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Solubilité des gaz (wt%)	0,09	0,04	4,8	4	0,03	5,3

**Tableau 6: Solubilité des gaz à 0% HR et 50% HR pour l'amidon et l'amidon plastifié d'après Dole et al. (2004)**

## II.7. Conclusion

L'amidon plastifié présente de nombreux attraits, notamment son origine renouvelable, sa compostabilité et son faible coût. Les propriétés finales du matériau sont déterminées par les conditions de mise en œuvre (température, énergie mécanique) ainsi que par la présence et le taux d'additifs (eau et glycérol essentiellement). Par formulation et mise en œuvre, on peut obtenir un matériau qui peut aussi bien être rigide et cassant que souple et flexible à température ambiante. De plus à faible teneur en eau, ses propriétés barrière à l'oxygène sont comparables à celles des polymères barrière classiques comme l'EVOH ou le PVDC.

Cependant, ses propriétés mécaniques restent insuffisantes comparées à celles des polymères synthétiques conventionnels pour une utilisation en emballage alimentaire, par exemple. De plus, sa forte sensibilité à l'humidité est un verrou pour son utilisation. L'eau agissant comme plastifiant, elle contribue à la diminution des propriétés mécaniques, ainsi qu'à la forte augmentation de la perméabilité à l'oxygène à taux d'humidité relative élevé.

De nombreuses stratégies ont été développées pour contribuer à l'amélioration des propriétés mécaniques, et également permettre à l'amidon plastifié de conserver ses propriétés barrière. L'une d'entre elles consiste en l'association de l'amidon avec un autre polymère. Des mélanges et des multicouches ont ainsi été réalisés entre l'amidon et des polymères synthétiques tels que le PE (Dole et al. 2005). Dans ce cas, cela conduit généralement à l'obtention d'un matériau non biodégradable. Afin de préserver cet avantage, des mélanges associant l'amidon avec d'autres polymères biodégradable notamment les biopolyesters, se sont développées (Avérous et al. 2000a, 2000b, Bastioli et al. 1995, Martin et al. 2001a).

### III. Les biopolyesters

Les polymères biodégradables connaissent depuis plusieurs années un intérêt soutenu. Ils constituent en effet une alternative possible à l'utilisation des polymères pétrochimiques traditionnels dans des domaines variés, tels que les emballages alimentaires. Bien que le développement de ces ressources soit complexe et coûteux, leur potentiel de développement ainsi que leur intérêt écologique indéniable ont attiré plusieurs industriels sur ce secteur de marché. Une grande variété de biopolyesters est disponible, du matériau rigide et cassant au matériau souple et ductile. Les principales propriétés physico-chimiques de différents polyesters biodégradables commerciaux sont résumées dans le Tableau 7.

Propriétés	<b>PLA</b> Dow-Cargill (NatureWorks)	<b>PHBV</b> Monsanto (Biopol D400G)	<b>PCL</b> Solvay (CAPA 680)	<b>PEA</b> Bayer (BAK 1095)	<b>PBSA</b> Showa (Bionolle 3000)	<b>PBAT</b> Eastman (Eastar Bio 14766)
Densité	1,25	1,25	1,11	1,07	1,23	1,21
Température de fusion (°C) (DSC)	152	153	65	112	114	110-115
Température de transition vitreuse (°C) (DSC)	58	5	-61	-29	-45	-30
Cristallinité (%)	0-1	51	67	33	41	20-35
Module d'Young (MPa) (NFT 51-035)	2050	900	190	262	249	52
Elongation à la rupture (%) (NFT 51-035)	9	15	>500	420	>500	>500
Contrainte à la rupture ou maximale (MPa) (NFT 51- 035)	-	-	14	17	19	9
Biodégradabilité à 60 jours en compost (Minéralisation en %) (ASTM 5338)	100	100	100	100	90	100
Perméabilité vapeur d'eau (g.m <sup>-2</sup> .jour <sup>-1</sup> ) à 25°C (ASTM F1249-90)	172	21	177	680	330	550
Energie de surface (mN.m <sup>-1</sup> )	50	-	51	59	56	53
Composante dispersive $\gamma_d$	37	-	41	37	43	43
Composante polaire $\gamma_p$	13	-	11	22	14	11

**Tableau 7: Principales propriétés des biopolyesters commerciaux d'après Avérous (2004)**

Ces polymères peuvent être classés en deux grandes familles : ceux issus de ressources renouvelables, et ceux issus de synthèse chimique classique.

### III.1. Classification des polymères biodégradables

Plusieurs classifications des polymères biodégradables ont été proposées. Avérous (2004) propose une classification en quatre grandes familles (Figure 25).

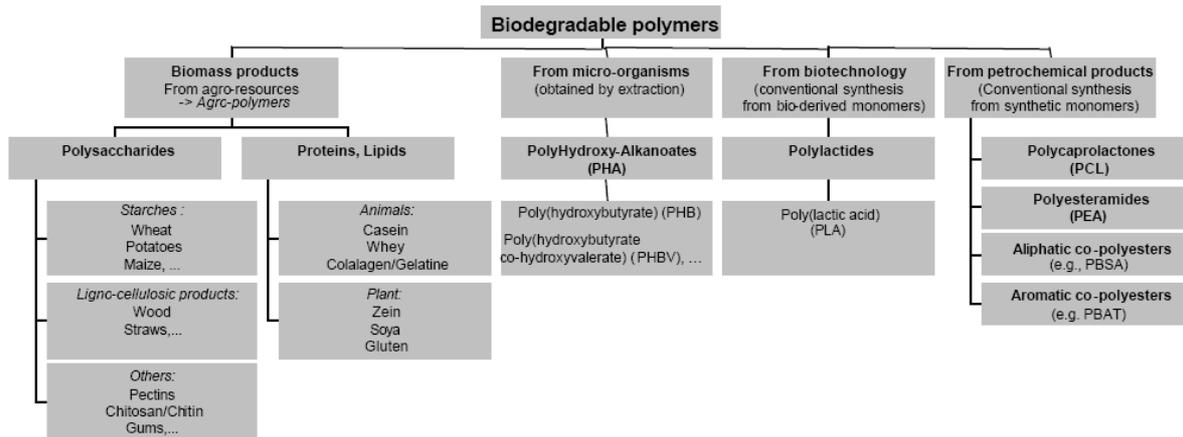


Figure 25: Classification des polymères biodégradables d’après Avérous (2004)

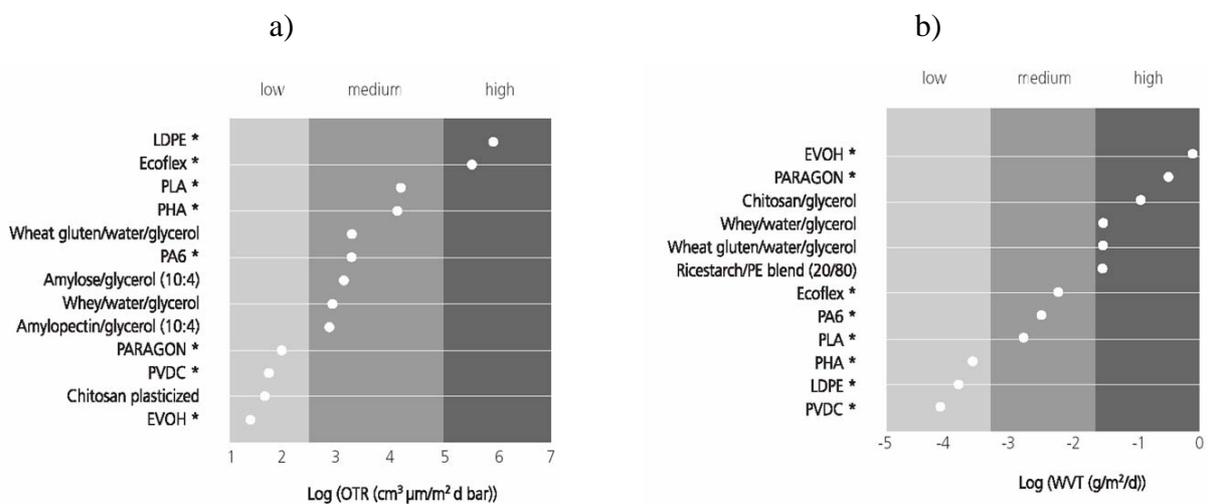
Seuls les polymères de la biomasse, ou ceux synthétisés par des micro-organismes ou la biotechnologie sont issus de ressources renouvelables. Avérous (2004) propose de classer ces polymères biodégradables en deux grandes classes : les agro-polymères, produits de la biomasse, et les polyesters biodégradables ou biopolyesters, pouvant être issus de ressources renouvelables ou fossiles (Tableau 8).

	<b>Nom commercial</b>	<b>Société</b>
<i>Polyesters issus de ressources renouvelables</i>		
Poly(acide lactique) (PLA)	NatureWorks	Cargill (USA)
	Eco Plastic	Toyota (Japon), début phase de production
	Lacty	Shimadzu (Japon)
	Treofan	Treofan (Pays Bas)
	Lacea	Mitsui Chemicals (Japon)
	CPLA	Dainippon Ink Chemicals (Japon)
	PLA	Purac (Pays Bas), début phase de production
	Ecoloju	Mitsubishi (Japon)
Poly(hydroxy alcanoates) PHAs	Biomer L	Biomer (Allemagne)
	Biocycle	PHB Industrials (Brésil)
	Metabolix	Metabolix/ADM (USA), début production
	Enmat	Tianan (Chine), début phase de production
	Biomer P	Biomer (Allemagne)
	Nodax	Procter & Gamble, transfert à Meredian
<i>Polyesters issus de ressources fossiles (partiellement ou totalement)</i>		
Polycaprolactone PCL	CAPA	Solvay (Belgique)
	TONE	Union Carbide (USA)
Copolyesters PBAT et PBSA	Bionolle	Showa (Japon)
	Ecoflex	BASF (Allemagne)
	Biomax	Dupont (USA)
	EnPol	Ire Chemical (Corée du Sud)
	Lunare SE	Nippon Shokubai (Japon)
	Celgreen	Daicel (Japon)
	Origo-Bi	Novamont (Italie)

**Tableau 8: Classification des polyesters biodégradables produits industriellement d'après Avérous (2007)**

## III.2. Biopolyesters issus de ressources renouvelables

Cette catégorie de biopolyesters est représentée par deux grandes familles de polymères : le poly(acide lactique) PLA et les poly(hydroxyalcanoates) PHA. Tous deux présentent des propriétés barrière à l'eau et à l'oxygène modérées par rapport aux polymères classiques (Figure 26), mais suffisantes dans des applications emballage alimentaire à courte durée de vie selon Shogren (1997).



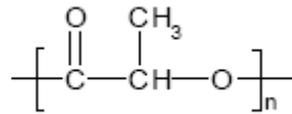
**Figure 26: Comparaison des valeurs de perméabilité a) à l'oxygène et b) à l'eau des biopolyesters issus de ressources renouvelables et autres polymères biodégradables avec des polymères de synthèse d'après Butler et al. (1996) et Rindlav-Westling et al. (1998)**

### III.2.a. Le PLA

La synthèse du PLA, polyester aliphatique linéaire, est réalisée par polymérisation avec ouverture de cycles (ROP) de lactides (Lunt 1998), dimères de l'acide lactique. Les énantiomères D- et L- de l'acide lactique qui forment les lactides peuvent être obtenus par voie chimique ou biologique, par fermentation en présence de souches bactériennes sélectionnées.

Les liaisons esters du PLA sont sensibles à l'hydrolyse chimique et à la dépolymérisation enzymatique ce qui lui confère son caractère biodégradable. Sa biodégradation ne présente aucun effet éco-toxicologique (Tuominen et al. 2002). Elle est

réalisée en deux étapes, (i) une étape d'hydrolyse abiotique suivie (ii) d'une dégradation biotique sur les oligomères générés.



**Figure 27: Formule chimique semi-développée du PLA**

Le PLA (Figure 27) présente un fort potentiel de développement grâce à sa disponibilité commerciale et son faible coût. Cargill-Dow entre autres produit environ 60,000 tonnes par an de PLA à un prix d'environ 3 €/kg ce qui en fait le biopolyester le plus disponible sur le marché. D'autres compagnies telles que Mitsui Chemicals au Japon produisent également du PLA en plus faible quantité. Le PLA est exploité par des procédés de mise en forme classiques (Rothen-Weinhold et al. 1999). Bien que son utilisation se soit dans un premier temps limité aux applications biomédicales en raison de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité (Mano et al. 2003), celle-ci s'est peu à peu élargie au domaine de l'emballage

Les propriétés du PLA sont fortement liées à la proportion des énantiomères D et L. Ainsi le PLA synthétisé à partir d'énantiomères L ou PLLA (Drumright et al. 2000) est fortement cristallin (Amass et al. 1999), alors les copolymères (D, L) sont plutôt amorphes (Perego et al. 1996). Ses propriétés mécaniques sont comparables à celles du polystyrène (Drumright et al. 2000). Comme le PS, il présente un haut module d'Young et une haute contrainte à la rupture mais une faible ténacité (tableau 7). De plus, le PLA peut être plastifié par l'ajout d'oligomères d'acide lactique (OLA), ou des polyéthylènes glycols (PEG) de faible masse molaire (Martin et al. 2001a, Jacobsen et al. 1999). Ainsi, l'ajout de 20% d'OLA conduit à un abaissement de 40°C de la température de transition vitreuse, initialement proche de 60°C (Martin et al. 2001a), ce qui permet de passer d'un matériau rigide et cassant à un matériau souple possédant une forte élongation à la rupture. Enfin, ses propriétés barrière à la perméation à l'eau et à l'oxygène restent modérées (Lehermeier et al. 2001).

Ses différents atouts lui permettent d'être actuellement utilisé dans diverses applications de type emballage alimentaire tels que les bouteilles, les barquettes et les films (Steinbuchel et al. 2002).

### III.2.b. Les PHA

Les PHA peuvent être synthétisés chimiquement ou biologiquement et constituent pour les micro-organismes des formes de stockage d'énergie élaborées au cours de la fermentation. Cette famille se compose principalement d'un homopolymère, le polyhydroxybutyrate (PHB) et divers copolyesters, tels que le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) (Figure 28).

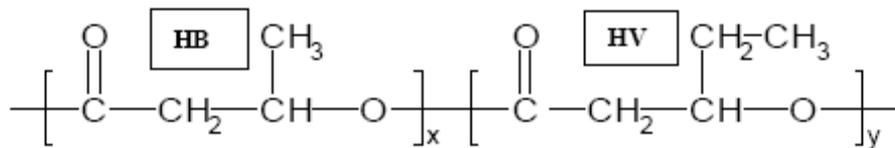


Figure 28: Formule chimique semi-développée du PHBV

Le PHB est un polymère naturel obtenu par fermentation. Le produit est par la suite extrait de la cellule et est récupéré par fractionnement.

Il s'agit d'un polymère très cristallin (60%) à haut point de fusion (environ 180°C), et une température de transition vitreuse basse (environ 5°C). Sa mise en œuvre est cependant délicate, notamment en raison de sa sensibilité à la dégradation thermique. Ce problème peut être résolu via l'incorporation d'unités hydroxyvalérates dans le squelette du PHB, ce qui conduit à l'obtention du PHBV, pouvant être utilisé pour la fabrication, de films, bouteilles et divers articles injectés.

En fonction du mode de synthèse retenue pour le PHBV, différentes structures peuvent être obtenues. Ainsi, si les copolyesters synthétisés par fermentation bactérienne sont principalement isotactiques, ceux obtenus de manière synthétique sont partiellement stéréoréguliers. Les propriétés du PHBV peuvent être contrôlées par le taux d'hydroxyvalérate. Les grades à faible taux d'HV sont principalement destinés aux applications biomédicales en raison de la biocompatibilité du PHB. L'augmentation du taux d'HV permet la mise en forme par extrusion et injection, améliore la résistance à l'impact et entraîne également une diminution des températures de transition vitreuse et de fusion (Amass et al. 1998), du taux de cristallinité (Shogren 1997), de la perméabilité à l'eau (Shogren 1997) et de la résistance à la traction (Kotnis et al. 1995). Les propriétés peuvent également être

influencées par l'ajout d'un plastifiant qui est généralement un citrate d'ester (Kotnis et al. 1995, Shogren 1995).

Le PHBV est dégradé par voie enzymatique, et la vitesse de biodégradation dépend notamment de la cristallinité, de la structure (El-Hadi et al. 2002, Karlsson et al. 1998), de la mise en forme (Parikh et al. 1998) et du mode de synthèse, bactérien ou synthétique (Chiellini et al. 1996).

Le PHBV a été commercialisé jusqu'en 1999 par Monsanto (USA) sous le nom de Biopol<sup>®</sup> mais la production a été stoppée en raison d'un coût élevé d'extraction et de purification. Depuis 2006, cette production a été reprise par Metabolix-ADM. D'autre part d'autres petites compagnies telles que Copersucar (Biocycle-PHB Industrial) au Brésil ou Biomer (Allemagne) produisent également des PHA.

### III.3. Biopolyesters issus de ressources fossiles

Un certain nombre de biopolyesters peut être synthétisé chimiquement à partir de ressources pétrolières. On distingue notamment les copolyesters aliphatiques (polybutylène succinate adipate PBSA ou polyesteramides PEA) et aromatiques (polybutylène adipate-co-téréphtalate PBAT), ainsi que le polycaprolactone (PCL).

#### III.3.a. Les copolyesters aliphatiques

Ces copolyesters sont issus de la polycondensation de diols tels que le 1,2-éthanediol et d'acides dicarboxyliques (acide succinique ou adipique par exemple).

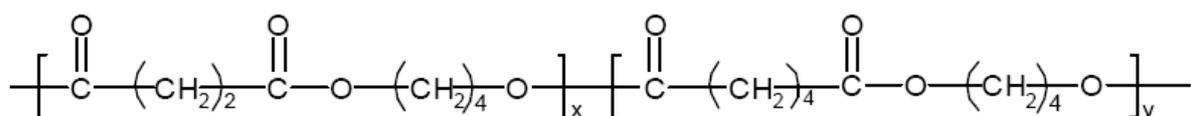


Figure 29: Formule chimique semi-développée du PBSA

De nombreuses compagnies commercialisent ce type de copolyesters : Showa Highpolymer (Japon), IreChem (Corée), SK Chemicals (Corée)...

Les propriétés de ces produits sont dépendantes de leur structure, et donc du taux d'acides et d'alcools utilisés pour la synthèse. Le PBSA (Figure 29) commercialisé par Showa Highpolymer sous le nom de Bionolle<sup>®</sup> est un matériau souple et déformable à température ambiante, et pouvant facilement être mis en œuvre. Ses propriétés sont présentées dans le Tableau 7.

Dans la catégorie des copolyesters aliphatiques, on trouve également les polyesteramides ou PEA (Figure 30).

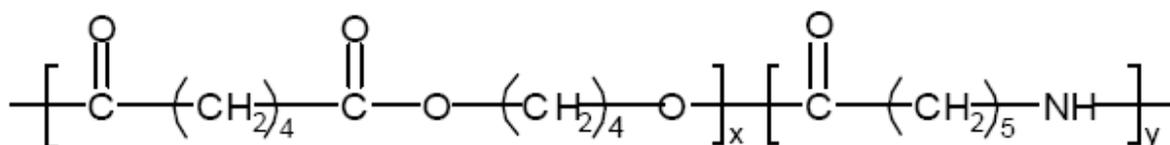


Figure 30: Formule chimique semi-développée du PEA

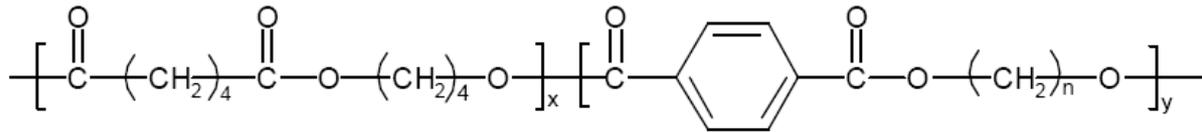
Il est obtenu par polycondensation statistique de polyamide (PA 6 et PA 6,6) et d'acide adipique (Grigat et al. 1998). La production de ce copolyester initialement lancée par Bayer (Allemagne) sous le nom de BAK<sup>®</sup> a été interrompue en 2001. Ses propriétés sont présentées dans le Tableau 7.

Parmi les biopolyesters, il est celui qui présente le caractère polaire le plus important. Il est caoutchoutique à température ambiante avec de bonnes propriétés de résistance et d'allongement à la rupture, mais une importante perméabilité à l'eau.

La biodégradation du PEA est sujette à controverse. Les résultats de Fritz (1999), lui conférant un impact éco-toxicologique négatif, ont été infirmé par Bruns et al. (2001). Le PEA de Bayer était essentiellement utilisé en horticulture, agriculture et dans les secteurs agro-alimentaires.

### III.3.b. Les copolyesters aromatiques

Les différents copolyesters aromatiques sont basés sur l'acide téréphtalique.

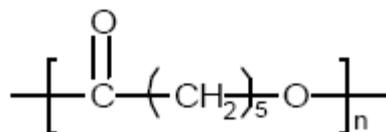


**Figure 31: Formule chimique semi-développée du PBAT**

Le PBAT (Figure 31) est ou a été commercialisé par plusieurs compagnies comme Eastman (Eastar Bio<sup>®</sup> - Production arrêtée), BASF (Ecoflex<sup>®</sup>) ou DuPont (Biomax<sup>®</sup>). Ses propriétés, telles que la température de fusion, dépendent de la quantité d'acide téréphtalique introduite. L'Eastar Bio<sup>®</sup> dont les propriétés sont présentées dans le Tableau 7 est un matériau caoutchoutique à température ambiante, est facilement mis en œuvre et peut être utilisé en tant que sac poubelle, couvert jetable, films agricoles... La biodégradabilité est également dépendante du taux d'acide téréphtalique. Une augmentation de ce taux conduit en effet à une diminution de la vitesse de biodégradation (Muller et al. 1998). Le produit reste cependant biodégradable en milieu compost, en ce qui concerne notamment l'Ecoflex<sup>®</sup> (Witt et al. 2001).

### III.3.c. Le PCL

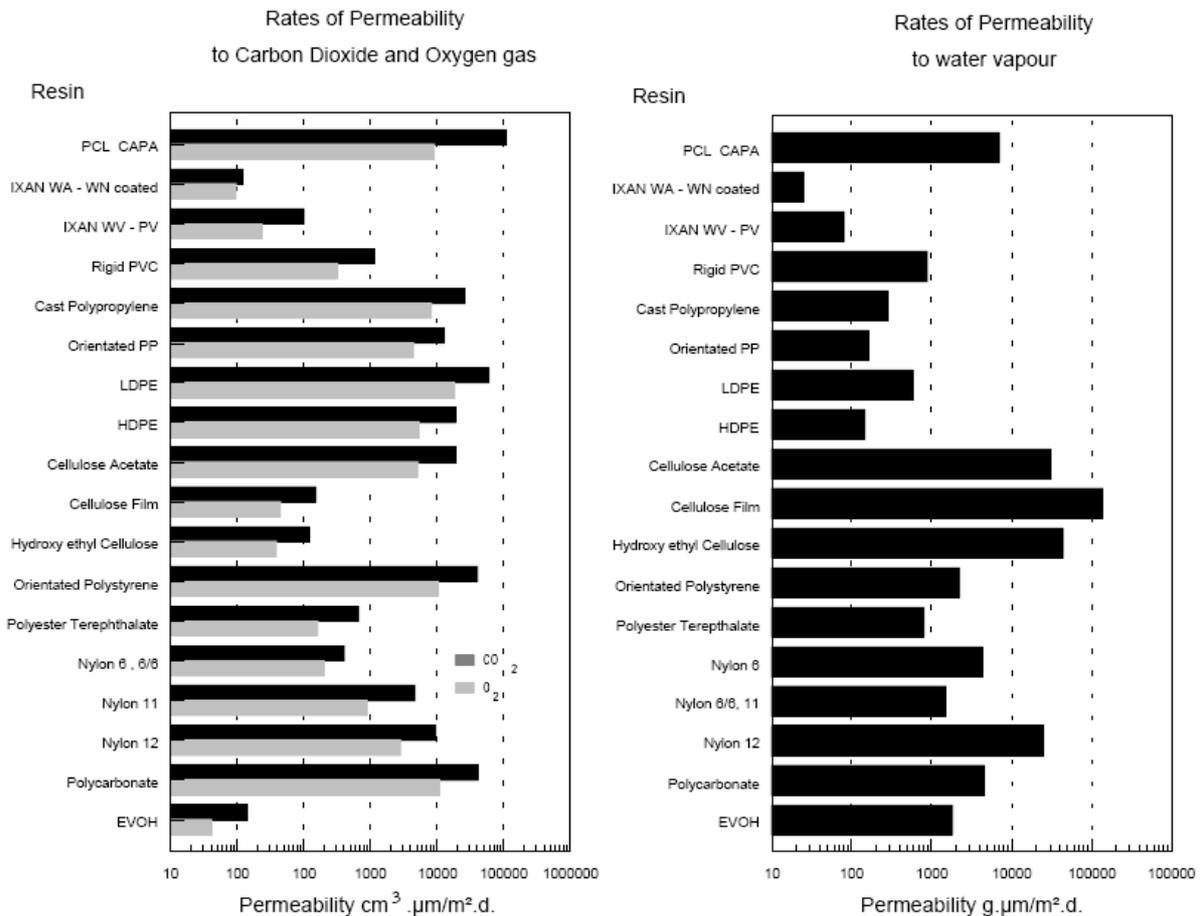
Le PCL (Figure 32) est synthétisé par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone en présence de catalyseurs métalliques tels que l'alcoolate d'aluminium (Okada 2002, Albertsson et al. 2002, Chiellini et al. 1996) ou le tétrapropoxide de titane (Gimenez et al. 2000). Le monomère de départ peut être synthétisé par voie chimique mais également par voie microbienne.



**Figure 32: Formule chimique semi-développée du PCL**

Différents grades sont disponibles commercialement, tels que le CAPA<sup>®</sup> de Solvay, le Tone<sup>®</sup> de Union Carbide, ou encore le Celgreen<sup>®</sup> de Daicel. Il s'agit d'un matériau semi-

cristallin (environ 50%) et caoutchoutique à température ambiante. Bien qu'hydrophobe, la perméabilité à la vapeur d'eau est importante ( $320 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ ) ce qui suggère que la diffusion de l'eau au sein de la matrice souple est rapide. De même, sa perméabilité aux gaz tels que le  $\text{CO}_2$  ou l' $\text{O}_2$  est importante, notamment par rapport aux polymères traditionnels de l'emballage alimentaire (Figure 33).



**Figure 33: Comparaison de la perméabilité à l'eau, l' $\text{O}_2$  et le  $\text{CO}_2$  du PCL et de la cellulose par rapport aux polymères synthétiques (données Solvay)**

Le PCL se distingue des autres biopolyesters notamment par une température de transition vitreuse très basse ( $-68^\circ\text{C}$ ), et environ  $60^\circ\text{C}$  pour la température de fusion. Couplé à sa faible viscosité, ceci en fait un matériau facile à mettre en œuvre. Les propriétés sont bien évidemment fortement dépendantes de la masse moléculaire et donc la diminution de la masse entraîne une diminution importante des propriétés mécaniques. Ainsi, un PCL ayant une masse de  $80\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  possède un module d'Young de  $190 \text{ MPa}$  et une elongation à rupture supérieure à  $500\%$  (Avérous 2004) alors qu'une masse d'environ  $30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  donne un

module d'Young de 3 MPa pour une déformation à la rupture proche de 5% (Grosvenor et al. 1996). Notons enfin que la masse critique d'enchevêtrements du PCL est comprise entre 15 000 et 16 000 g.mol<sup>-1</sup> (Grosvenor et al. 1996).

Il peut être aisément dégradé enzymatiquement (Tokiwa et al. 1977) et est également sensible à l'hydrolyse. Cependant, la vitesse de dégradation par l'hydrolyse est faible (Bastioli 1998a).

Le PCL est très couramment utilisé pour la plastification du PVC ou le revêtement de surface des polyuréthanes. Son caractère biodégradable lui permet également de trouver des applications dans le domaine médical (relargage contrôlé de principes actifs) ou les emballages alimentaires souples (films).

### **III.4. Conclusion**

Les polyesters biodégradables possèdent des propriétés souvent comparables à celles des polymères synthétiques classiques. Ils peuvent facilement être mis en œuvre par des procédés familiers tels que l'extrusion ou l'injection. A l'heure actuelle, avec une production industrielle mondiale de l'ordre de 100 000 tonnes par an, ils sont assez largement disponibles. Cependant, et en dépit de l'avantage que leur confère leur biodégradabilité, le coût de ces matériaux reste un obstacle majeur à leur développement à plus grande échelle et limite le remplacement des polymères synthétiques classiques dans des domaines à courte durée de vie tels que l'emballage alimentaire. L'une des approches possibles afin de pallier ce problème consiste en l'association du biopolyester avec un matériau moins onéreux et assez « versatile » tel que l'amidon.

## **IV. Les mélanges amidon plastifié/biopolyesters**

Mélanger deux polymères permet de combiner leurs propriétés. Cette stratégie, très largement utilisée en milieu industriel, présente l'avantage d'être peu onéreuse et plus facile à mettre en œuvre que la synthèse d'un nouveau polymère. Compte tenu de la diversité des polymères disponibles à l'heure actuelle, il est aisé de générer ainsi de nouveaux matériaux couvrant une large gamme de propriétés mécaniques, thermiques ou autres. Les propriétés du mélange dépendent cependant de la miscibilité entre les différents constituants. L'incompatibilité est à l'origine de phénomènes de ségrégation et de séparation de phase expliquant les faibles propriétés de la plupart des mélanges de polymères.

Dans le cas des biomatériaux tels que l'amidon, l'association avec un biopolyester semble intéressante. Le coût élevé des biopolyesters est contrebalancé par celui peu élevé de l'amidon, et l'association permet de pallier différentes faiblesses, notamment en termes de propriétés mécaniques et de barrière à la vapeur d'eau, qui freine le développement de l'amidon dans le domaine des emballages alimentaires, par exemple. Les attraits de cette association font que les mélanges à base d'amidon et de biopolyesters ont été largement étudiés dans la littérature depuis 15 ans.

### **IV.1. Physico-chimie des mélanges de polymères**

Un mélange de polymères peut présenter trois comportements différents en fonction de la compatibilité entre ses éléments constitutifs :

- les polymères sont non-miscibles en toute proportion, et forment deux phases distinctes dans le mélange quelle que soit la température
- les polymères sont partiellement miscibles : selon les conditions de température et de composition, l'état thermodynamiquement stable correspond soit à une phase unique homogène, soit à deux phases distinctes ou chacune est enrichie en l'un des deux constituants

- les polymères sont totalement miscibles en toute proportion, et forment une phase unique dans le mélange

Le nombre de paires de polymères compatibles est faible. Dans le cas d'une compatibilité, les propriétés des mélanges sont déterminées par la somme pondérée des propriétés des constituants. Dans le cas contraire, le comportement s'éloigne de la linéarité et des effets de synergie ou d'antagonisme peuvent apparaître. Plusieurs critères concernant les propriétés macroscopiques d'un mélange permettent de déterminer à quelle catégorie celui-ci appartient. Ces critères, accessibles par des modèles mathématiques, ont été exposés par Schwach (2004b).

#### IV.1.a. Propriétés mécaniques des mélanges

Le matériau résultant d'un mélange de polymères possède des propriétés mécaniques dépendant de sa composition et de sa morphologie. De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte de l'évolution du module d'Young  $E$  d'un mélange en fonction de sa composition (Willemse et al. 1999). Les modèles conduisent à des résultats généralement compris entre une borne supérieure  $E_p$  définie par le modèle parallèle de Voigt et une limite inférieure  $E_s$  définie par le modèle série de Reuss :

$$E_p = \Phi_1 E_1 + \Phi_2 E_2$$
$$\frac{1}{E_s} = \frac{\Phi_1}{E_1} + \frac{\Phi_2}{E_2}$$

où  $\Phi_i$  et  $E_i$  sont respectivement la fraction volumique et le module d'Young du polymère  $i$ .

Dans le cas d'un mélange de polymères co-continu, homogène et isotrope, on utilise fréquemment le modèle de Davies (1971) :

$$E^{1/5} = \Phi_1 E_1^{1/5} + \Phi_2 E_2^{1/5}$$

Les modèles série et parallèle sont bien adaptés dans le cas d'un mélange entre deux polymères miscibles. Un écart par rapport aux valeurs prédites par ces modèles et les valeurs expérimentales constitue un critère d'évaluation de la compatibilité des mélanges.

Ces modèles simples ne prennent en compte essentiellement en compte la composition du mélange, sans tenir compte de sa morphologie. Ainsi des modèles plus complexes ont été développés, introduisant pour la plupart des paramètres d'ajustement tenant compte de cette morphologie. Citons par exemple les modèles d'Halpin-Tsai (Halpin et al. 1976) pour des mélanges de type phase dispersée et orientée dans une matrice, ou de Kolarik (1998) pour les mélanges de morphologie co-continue.

#### IV.1.b. Propriétés thermiques des mélanges

L'une des températures caractéristiques d'un polymère est sa température de transition vitreuse  $T_g$ . Dans le cas d'un mélange de polymères, trois cas de figures peuvent se présenter :

- le mélange présente une  $T_g$  unique peu étalée en température : ceci indique une compatibilité entre les composants
- le mélange présente deux  $T_g$  distinctes et égales à celle des polymères constitutifs : dans ce cas, les deux polymères sont incompatibles
- les températures de transition vitreuse des deux composants sont visibles mais décalées par rapport à celles des polymères purs, se rapprochant l'une de l'autre. Dans l'hypothèse où les deux températures sont proches l'une de l'autre, il est possible d'observer une seule température de transition mais étalée sur une large gamme de température. Dans ce cas les deux polymères sont partiellement miscibles.

Dans le cadre d'un mélange de polymères miscibles, plusieurs modèles ont été proposés pour prédire la température de transition vitreuse du système résultant en fonction de la composition.

Parmi les plus simples on peut citer la loi des mélanges :

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$$

où  $w_i$  et  $T_{gi}$  sont la fraction massique et la température de transition vitreuse du polymère  $i$ .

L'équation de Fox (Gordon et al. 1977) a été proposée grâce à une approche empirique de l'évolution de la  $T_g$  du mélange :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

On peut enfin retenir, outre l'équation de Couchman-Karasz (cf. § II.3), l'équation de Gordon-Taylor (1952) faisant intervenir un paramètre empirique K :

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_2 + K T_{g2}}$$

A l'instar des propriétés mécaniques, l'écart entre les  $T_g$  expérimentales et prédites permet d'évaluer la compatibilité entre les polymères.

En outre, dans le cas où l'un des polymères est semi-cristallin, l'abaissement de sa température de fusion peut être un signe de compatibilité. En effet, le composé amorphe peut jouer le rôle d'un diluant et faciliter la fusion des cristallites. Cependant ce critère est souvent critiqué car des modifications de morphologie induites par le mélange peuvent également entraîner une diminution de la  $T_f$ .

#### IV.1.c. Propriétés rhéologiques des mélanges

Les propriétés rhéologiques déterminent la morphologie des mélanges de polymères dont dépendent les propriétés d'usage du matériau. Elles peuvent renseigner sur la compatibilité à l'état fondu des constituants.

Si les polymères utilisés sont miscibles, la viscosité du mélange en fonction de sa composition suit une loi d'additivité logarithmique :

$$\log \eta = \Phi_1 \log \eta_1 + \Phi_2 \log \eta_2$$

où  $\Phi_i$  et  $\eta_i$  sont respectivement la fraction volumique et la viscosité du polymère  $i$ .

Comme précédemment, un écart entre la viscosité expérimentale et celle prédite par la loi d'additivité logarithmique peut être le signe d'une incompatibilité entre les deux composants. Plusieurs cas de figure peuvent se présenter (Utracki 1983) :

- le mélange présente une déviation positive, c'est-à-dire que sa viscosité est supérieure à celle prévue par la loi d'additivité. Les constituants subissent dans ce cas des interactions non répulsives, voire attractives, ce qui indiquerait une miscibilité à l'état fondu. Ces mélanges sont appelés PDB : Positive Deviation Blends.

- le mélange présente une déviation négative, sa viscosité est inférieure à celle calculée par la loi d'additivité. On parle alors de NDB, Negative Deviation Blends. Contrairement au cas précédent, les interactions entre les deux polymères sont faibles, ce qui se traduit par une absence d'adhésion ou un glissement à l'interface entre les deux phases.
- le mélange présente les deux types de déviation. En fonction de la composition, on observe l'une ou l'autre, le changement de comportement étant attribué à une inversion de phase. Ce cas constitue la famille des PNDB, Positive and Negative Deviation Blends.

Dans le cas des mélanges NDB, la déviation négative, exprimée en %, peut être quantifiée par l'équation suivante (Zhao et al. 2002):

$$dev = \frac{\eta_{add} - \eta_{exp}}{\eta_{exp}} \times 100$$

Dans cette équation,  $\eta_{add}$  est la viscosité calculée selon la loi d'additivité logarithmique et  $\eta_{exp}$  est la valeur expérimentale. Plus cette déviation négative est élevée, et plus le mélange s'éloigne du comportement des polymères miscibles tel que décrite par la loi des mélanges. Les constituants sont donc d'autant plus incompatibles.

Plusieurs modèles rhéologiques existent pour prédire la viscosité des mélanges NDB. Le modèle le plus simple est la loi de Bingham (Lyoo et al. 2000) :

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\Phi_1}{\eta_1} + \frac{\Phi_2}{\eta_2}$$

avec  $\Phi_i$  et  $\eta_i$  la fraction volumique et la viscosité du polymère  $i$ .

Des modifications ont été apportées à cette dernière, ce qui conduit à l'équation de Lin, ainsi qu'à celle de Bousmina-Palierne-Utracki ou BPU (Bousmina et al. 1999).

L'équation de Lin introduit un coefficient de Lin  $\lambda'$ , obtenu par ajustement et caractéristique de l'interaction entre les deux phases :

$$\frac{1}{\eta} = \left[ 1 + \lambda'(\Phi_1 \Phi_2)^{1/2} \right] \left( \frac{\Phi_1}{\eta_1} + \frac{\Phi_2}{\eta_2} \right)$$

Quant à l'équation BPU, elle fait également appel à un coefficient d'ajustement, appelé coefficient BPU et noté  $K'$ , caractéristique d'une friction entre les phases :

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\Phi_1}{\eta_1} + \frac{\Phi_2}{\eta_2} + K'(\Phi_1\Phi_2)^{1/2}$$

Ces deux coefficients d'ajustement caractérisent le glissement pouvant se produire à l'interface entre les deux phases. Une augmentation de ces paramètres caractérise un glissement interfacial de plus en plus important. La déviation négative en est d'autant plus élevée et l'incompatibilité entre les polymères d'autant plus marquée.

## **IV.2. Les mélanges à base d'amidon plastifié**

En dépit de ses avantages, l'utilisation de l'amidon plastifié dans des domaines tel que l'emballage reste limitée par ses propriétés mécaniques et son hydrophilie. Plusieurs stratégies visant à pallier ces inconvénients ont été développées au cours des dernières années. Elles peuvent se classer en deux grandes catégories : les modifications chimiques de l'amidon, et les mélanges à base d'amidon plastifié. Nous allons dans un premier temps exposer ces différentes voies dans la publication n°1, et nous reviendrons par la suite plus en détail sur les propriétés des mélanges amidon plastifié/biopolyesters, ainsi que sur les phénomènes de séparation de phase pouvant apparaître au sein de ces mélanges.

### **IV.2.a. Les stratégies d'amélioration de l'amidon plastifié**

La publication n°1 traite des différentes voies explorées pour améliorer les propriétés d'usage de l'amidon plastifié et celle retenue dans le cadre de cette étude. La modification chimique qui s'inscrit dans la continuité des travaux historiques démarrés à la fin du XIXe siècle sur la modification de la cellulose, a été la première développée mais présente des limites notamment en termes de coût et d'écotoxicité. Par conséquent, la voie mélange à base d'amidon qui est apparu comme une voie de substitution pertinente s'est développée ces dernières années. Plusieurs types de mélange ont été étudiés, notamment ceux avec les biopolyesters. Par ailleurs, des fibres ligno-cellulosiques de renfort ont également été incorporées dans des matrices amidon (biocomposites). Récemment, le développement des nanotechnologies a conduit au développement de matériau à matrice amidon renforcée par des

nanoparticules (nano-biocomposites). La publication 1 traite succinctement dans un deuxième temps de la stratégie novatrice explorée dans cette étude. Elle sera exposée plus avant dans la partie V.5. de ce mémoire. Les résultats expérimentaux seront quant à eux développés dans la publication n°2.

# **Publication n°1: Current progress on biodegradable materials, based on plasticized starch**

**Publication publiée:** Australian Journal of Chemistry, 2005, **58(6)**, 457-460.

Laurent Bélard<sup>1</sup>, Patrice Dole<sup>1</sup> and Luc Avérous<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UMR INRA/ URCA (FARE), BP 1039, 51687 Reims Cedex 2- France.

<sup>2</sup> ECPM (LIPHT), ULP, 25 rue Becquerel 67087 Strasbourg Cedex 2- France.

## **I. Abstract**

This paper presents some current progress on biodegradable materials which are based on plasticized starch (PLS). To improve the hydrophobic character of the material for e.g., packaging applications, a recent and promising development based on biopolyester (e.g., polycaprolactone)-PLS blend with plasma coating is more particularly presented. PLS-biopolyester blends can show in certain processing conditions a pseudo-multilayer structure with a polyester skin which allows SiO<sub>x</sub> deposit with a good adhesion. XPS and FTIR-ATR determinations are used to control the outer surface.

## **II. Introduction**

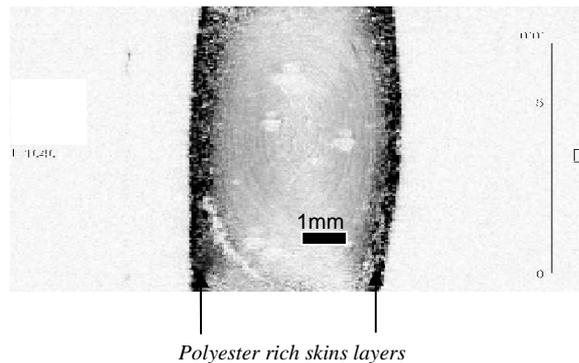
It is increasingly being realized that the use of long-lasting polymers for short-lived applications (packaging, catering, surgery, hygiene...) is not entirely adequate. This is not justified when increased concern exists about the preservation of ecological systems. The

potential of biodegradable and renewable polymers, those obtained from agro-resources (e.g., the polysaccharides) has long been recognized. But until now, agro-polymers such as starch are largely used in food industry applications and have not found extensive applications in e.g., the packaging industry, to replace conventional plastic materials.

Native starch can be transformed in thermoplastic-like polymers after destructure and plasticization processes. Plasticized starch (PLS) presents strong attributes (i) a total compostability without toxic residues, (ii) the renewability of the resource and (iii) compared to synthetic thermoplastic is a rather cheap material. Besides, compared to fossil resources the price of the starch resources stays stable and tends to decrease. PLS can be easily processed and according the formulation, it presents a wide properties range. But unfortunately, PLS presents some issues such as great moisture sensitivity, rather weak mechanical properties compared to synthetic polymers. To overcome these issues, during the last decades two main strategies have been carried out. Starch modification (chemical way) has been developed since the beginning of the XXth century. Starch esterification (e.g., by acetylation) improves the water resistance. But, this strategy presents some strong limitations such as the toxicity and the diversity of the by-products obtained during the chemical reactions. Besides, the chemical reactions present some incidences on the reduction of the polysaccharide molecular weight. Such products do not fulfil the requirements to introduce PLS for material applications. Therefore, since one or two decades another promising strategy has been developing. It is based on the association of PLS with other biodegradable compounds such as biodegradable polymers, agro-fillers to obtain compostable multiphase materials. We can achieve different sorts of structures such as blends, multilayers, composites and nanocomposites.

Blending is the easiest process to associate together different polymers and provides a powerful route to obtain materials with improved property/cost performances, cheaper than the development of new polymers. PLS has been widely used in blends with other polymers (Avérous 2004, Bastioli 1998a). Considerable research efforts have led to starch-based blends being commercialised such as Mater-Bi<sup>®</sup> (Bastioli 1998b) from Novamont (Italy). To produce these commercial blends, starch is blended with non-biodegradable polymers (polyolefins) or with biodegradable polyesters (e.g., polycaprolactone: PCL). To maintain the compostability feature, most of the researches are focused on the blending of PLS with biodegradable polyesters (biopolyesters) (Avérous 2004, Bastioli 1998a). These biopolyesters commercially available show some interesting properties such as a more hydrophobic character, a lower water permeability and compared to PLS, improved mechanical properties. In certain

conditions without compatibilizer, we have shown (Bélaré et al. 2004) that e.g., after injection moulding (during the cooling) we obtain polyester migration toward the surface due to phase separation. We achieve a pseudo-multilayer structure with a starchy core (Figure 1). This phenomenon is attributed to a large viscosities gap of the molten components. It is accentuated in the case of low compatibility. To minimize the energetically unfavourable interactions between the phases of the blend, the less viscous one (e.g., PCL) is driven preferentially towards the surface (encapsulation phenomenon).



**Figure 1: NMR imaging. Injected PLS-PCL blend, swollen in water, transversal cross-section**

Compared to blends, biodegradable PLS-based multilayers present some strong attributes. Moisture sensitivity is not fully addressed in a blend because of starch phase distribution close to the surface. Development of moisture-resistant starch-based products shall be undertaken through multilayers, allowing for the preparation of sandwich-type structures with PLS as the central layer and the hydrophobic biodegradable component as the surface outer layers. Coextrusion seems a good option since it offers the advantages of being a one-step, continuous and versatile process. Multilayer coextrusion has been widely used to combine the properties of two or more polymers into one single multilayered structure. However, some problems inherent to the multiphase nature of the flow are likely to occur during coextrusion operations, such as non-uniform layer distribution, encapsulation, and interfacial instabilities, which are critical since they directly affect the quality and functionality of the multilayer products. Different stratified structures were processed by coextrusion and reported with various biopolyesters (Avérous 2004).

To produce biodegradable PLS-based composites, different kinds of fillers have been used such as cellulose fibres reinforcement, lignin fillers and mineral microfillers. Different types of fibres or microfibrils were tested in association with plasticized starch (Avérous 2004, Avérous et al. 2004, Avérous et al. 2001a). The different authors have shown high

compatibility between both polysaccharides and improvements of the material performance. These materials show (i) higher modulus, (ii) reduced water sensitivity, (iii) higher thermal resistance, (iiii) reduced post processing ageing, due to the formation of a 3D network between the different carbohydrates, through hydrogen bonds.

Biodegradable PLS-based nanocomposite is till now one of the most recent and advanced system which has been published. Two kinds of nanoparticles have been tested into PLS composites, whiskers obtained from cellulose and organoclays. Some authors (Angles et al. 2000, Mathew et al. 2002) used tunicin (animal cellulose) whiskers (10 nm width) into PLS matrixes. As for cellulose fibres, whiskers–matrix interactions are important. The high shape ratio of the nanoparticles (50-200), the high specific area ( $\approx 170\text{m}^2/\text{g}$ ) increase the interfacial phenomena then properties are improved, compared to PLS-cellulose composites. On a recent patent based on PLS-montmorillonites, Fischer and Fischer (2001) present clay-based compounds as processing aids, which decrease the viscosity during extrusion. Besides, the mineral compounds act to prevent plasticizer lost during ageing and then, improves the PLS stability. On PLS-biodegradable polyester blends, McGlashan and Halley (2003) have shown that nanocomposites tend to improve the mechanical properties (tensile and impact tests), the barrier properties and the transparency by cristallinity modification.

The association of plasticized starch with other products is a good solution to overcome main starch issues, by preserving both the cost and the biodegradability. Unfortunately, most proposed solutions do not fulfil the requirements in a high water environment, where the solubility of gases in starch increases drastically (Dole et al. 2004). To protect the material, a well-known solution consists in the deposition of a plasma coating.  $\text{SiO}_x$  coatings for example present a dense structure which constitutes a good barrier to gas permeation (Bichler et al. 2004). However, plasma coating cannot be achieved directly on PLS due partially to the presence of plasticizers which exudate towards the surface and decrease plasma adhesion. Moreover, the water uptake of the starch matrix leads to a swelling of the material. The plasma coating is unable to strain enough to cover the extended surface area, thus leading to a partial debonding (Johansson 1997). We have seen that PLS-based blends may lead to a pseudo-multilayer structure (Bélaré et al. 2004). The biopolyester outer surface is of interest to support the adhesion of a plasma coating. The purpose of this communication is to present a recent development made to study such improved systems where the plasma deposition is carried out on the biopolyester skin.

### III. Materials and methods

Two different biodegradable materials are selected. Potato starch is provided by Roquette (France). The polycaprolactone (PCL) used is a commercial grade (CAPA 6430 - Solvay) with an average molecular weight of 43 000. PCL presents both a low compatibility with PLS and the lowest viscosity in the process conditions (Avérous 2004). PLS-PCL blends are in a first stage prepared following the procedure described by Avérous & al. (2000a), with extrusion temperatures ranging from 110°C to 120°C. In a second stage, the first extrudate is granulated and re-extruded, using a die punt heated up to 140°C. To manage the phase segregation during the cooling, the use of a die punt is of interest. Compared to injection moulding, we can manage the temperature gradient as well as the cooling speed along the die. Besides, it allows the production of thin materials.

The blends are denoted as follows: S75G25/PCL10 means that the PLS comprises 75 wt% of dry starch and 25 wt% of glycerol. The blend contains 90 wt% PLS for 10 wt% PCL.

Plasma depositions of glass-like SiO<sub>x</sub> coatings are made in a prototype having a volume of 6 m<sup>3</sup> and developed by five French societies. The precursor, hexamethyldisiloxane HMDSO, is mixed with oxygen at a ratio of 1/4, excited to a plasma with a discharge of 1800 W under a pressure of 5.10<sup>-2</sup> mbar, and deposited on the samples surface. Two thicknesses of 22 nm and 50 nm, measured by mechanical profilometry, are prepared.

Surface analyses are carried out using electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) with an ESCALAB 250 equipped with an Al K<sub>α</sub> X-Ray source. High-resolution spectra with a step of 0.1 eV were taken in the C1s region. Fourier-transformed infra red attenuated total reflectance (FTIR-ATR) is performed using a spectrometer Nicolet Impact 410 and a Spectratech Thunderdome. For each spectrum 64 scans are made.

## IV. Results and discussion

After extrusion, a thin polyester layer is obtained as illustrated in the electron scanning spectra (Figure 2). It is seen that the C1s peaks of S83G17/PCL10 and PCL exhibit the same trends, with the same ratios between the three distinct peaks.

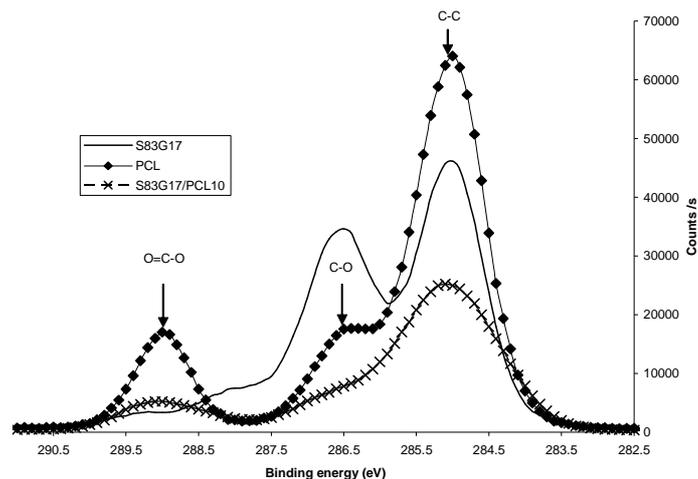


Figure 2: ESCA spectra showing C1s peaks for PLS, PCL and PLS/PCL blend

ESCA depth analysis is equal to about 10 nm. Then, it can be concluded that the outer surface is mainly composed of polyester. But, Fourier-transformed infrared attenuated total reflectance (FTIR-ATR) which presents a depth analysis of about one micron can also be used in complement.

Using an appropriate die punt, the enrichment of the surface in PCL along the die is visible in FTIR-ATR (Table 1). The slit die print, having a thickness of 2 mm, is collected after extrusion by dismounting the die. Samples are taken at the beginning, at the middle and at the end of the print. These samples are then cut in half through their thickness and FTIR-ATR analyses are performed both at the surface and in the core of the print. The absorbance of the carbonyl group peak, which is connected to the concentration in PCL, is measured for each analysis and the ratio is made between absorbencies at the surface and at the core for each location.

Entrance of die punt		Middle of die punt		Exit of die punt	
Ratio surface/core	2.2	Ratio surface/core	2.9	Ratio surface/core	5.1

**Table 1: Ratios between the absorbencies of the carbonyl peaks at the surface and in the core of a slit die print, at different locations in the slit die**

In the considered process, the phase separation is controlled by three main factors, (i) the PCL molecular weight, (ii) the starch formulation (e.g., the amount of plasticizers) and (iii) the extrusion parameters.

A parameter to take into account is the adhesion force of the plasma deposit, as it will influence the permeation properties of gases through the material, as well as its mechanical properties. Fragmentation tests (Kelly et al. 1965, Agrawal et al. 1989) are the most interesting method to evaluate this force for this kind of multilayer structures. The feasibility of those tests is currently under study.

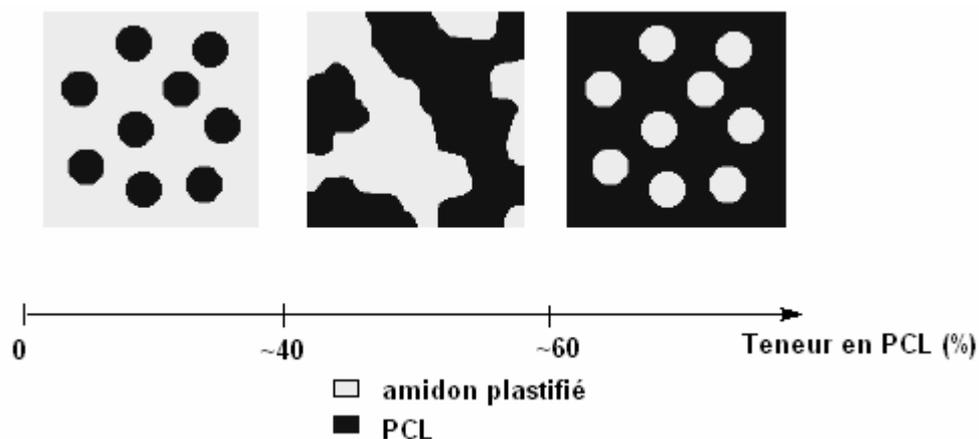
## V. Conclusion

This paper showed the high potential presented by plasticized starch-based materials. Because of its low cost, its renewable and biodegradable character, starch seems to be nowadays an important challenger for the development of future agro-based products with high water resistance for e.g., food packaging. New methods of starch surface modification allowing plasma coating are currently under study. When petroleum resources will drastically decrease and face to petrochemical polymers, starch should be a future good competitor on agreement with the emergent concept of sustainable development.

Cet article a présenté les différentes voies d'amélioration possibles pour l'amidon. Notre étude portant principalement sur les mélanges amidon plastifié/biopolyesters, nous allons à présent développer certains propriétés de ces mélanges.

## IV.2.b. Les mélanges amidon plastifié/PCL

Le PCL étant un polyester biodégradable et disponible commercialement, il a suscité beaucoup d'intérêt et a été largement étudié en mélange avec l'amidon, en vue d'application dans les domaines de l'emballage alimentaire ou de l'ingénierie tissulaire (Ciardelli et al. 2005). Selon Schwach et al. (2004a), la morphologie de tels mélanges non compatibilisés passerait d'une morphologie de type phase dispersée dans une matrice pour des mélanges contenant moins de 40% de PCL, à une morphologie co-continue. Shin et al. (2004) complètent ces observations aux taux de polyesters élevés, leurs observations les conduisant à conclure que la morphologie passe d'une phase dispersée d'amidon plastifié à une phase co-continue aux alentours de 40% d'amidon plastifié. Le diagramme de phase des mélanges amidon plastifié/PCL résultant est présenté Figure 34. Depuis 1992, des produits basés sur des mélanges amidon plastifié/PCL sont commercialisés par la société Novamont (Italie), sous le nom Mater-Bi<sup>®</sup>. Cette appellation regroupe toute une gamme de mélanges de composition variable, ce qui engendre des morphologies, et donc des propriétés d'usage, adaptées à différentes utilisations (Bastioli 1998b).



**Figure 34: Représentation schématique de la morphologie des mélanges amidon plastifié/PCL en fonction de la teneur en PCL**

Myllymäki et al. (1998) ont étudié les propriétés de films d'amidon plastifié/PCL en fonction de la formulation de l'amidon en taux de plastifiant, ainsi que du taux de PCL. Ils ont

par la suite étudié l'effet de l'orientation des films en sortie d'extrudeuse. D'après ces auteurs, des mélanges contenant entre 20 et 30% de PCL et orientés présentent des propriétés mécaniques les rendant aptes à une utilisation commerciale, avec une contrainte à la rupture supérieure à 20 MPa. L'incorporation de PCL améliore les propriétés barrière à l'eau, et ce dès l'ajout de 2% de PCL. L'amélioration est d'autant plus importante que le taux de PCL est élevé, dans la gamme de taux de PCL testée (entre 2 et 30%). Cependant, l'amélioration des propriétés barrière à l'eau s'accompagne d'une augmentation de la perméation d'oxygène. L'orientation permet dans tous les cas d'améliorer la résistance à la perméation d'eau ou d'oxygène des mélanges.

Avérous et al. (2000a) ont étudié des mélanges amidon plastifié/PCL injectés. Ils constatent une hydrophobation de la surface des mélanges par mesure d'angle de contact et attribuent ce phénomène à une morphologie particulière obtenue au cours du procédé. Ceci sera détaillé dans le paragraphe IV.5. Ces auteurs ont également testé l'influence de la formulation d'amidon en taux de glycérol (de 13,5% à 53,8%) et du taux de PCL ajouté sur les propriétés mécaniques du mélange (Tableau 9). Dans le cas où l'amidon est fortement plastifié, l'incorporation de PCL conduit à une augmentation du module d'Young et à une diminution de l'allongement à la rupture, sans influencer sur les propriétés de résistance à l'impact. Dans le cas inverse, l'amidon voit au contraire son module d'Young diminuer par rapport au composé pur, mais ses propriétés de résistance aux chocs s'améliorent avec le taux de PCL. L'étude des propriétés thermiques des mélanges amidon/PCL montre que les températures de transition des composés varient peu en mélange, ce qui suggère qu'une séparation de phase s'est produite entre les deux polymères non miscibles. La diminution de l'allongement à la rupture lorsque le taux de PCL diminue corrobore ce résultat.

Composition Amidon/PCL (w/w)	Module d'Young E (MPa)	Résistance maximale à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Résistance au choc (kJ.m <sup>-2</sup> )
0/100	190(6)	14,2(1,4)	>550	n.b.
<i>Glycérol/amidon=0,135</i>				
100/0	997(59)	21,4(1,0)	3,8(0,3)	0,63(0,59)
75/25	737(40)	10,5(0,7)	2,0(0,1)	1,57(0,15)
60/40	585(22)	9,0(0,3)	2,4(0,1)	2,99(0,21)
<i>Glycérol/amidon=0,257</i>				
100/0	52(9)	3,3(0,1)	126,0(2,0)	n.b.
75/25	93(15)	5,9(0,3)	62,6(6,6)	n.b.
<i>Glycérol/amidon=0,538</i>				
100/0	2(1)	0,61(0,24)	90,7(4,8)	n.b.
90/10	8(1)	1,05(0,02)	61,9(2,4)	n.b.
75/25	36(3)	2,87(0,06)	43,1(2,6)	n.b.
60/40	71(6)	5,19(0,04)	50,4(4,7)	n.b.

n.b. signifie qu'il n'y a pas de rupture sous l'impact du pendule (4J)

**Tableau 9: Propriétés mécaniques de mélanges amidon/PCL en fonction de la composition du mélange d'après Avérous et al. (2000a) ; écarts-types entre parenthèses**

Shin et al. (2004) ont testé l'influence de l'incorporation d'amidon contenant 20% de glycérol dans une matrice de PCL. Ces auteurs notent une augmentation du module d'Young avec une diminution de la force maximale à rupture et de l'allongement à rupture en fonction de l'augmentation du taux d'amidon. Les mesures viscoélastiques menées montrent que les mélanges contenant plus de 40% d'amidon plastifié ont des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  supérieurs à ceux des constituants purs (Figure 35) et attribuent ceci à un changement de morphologie, d'une phase dispersée d'amidon dans une matrice de PCL à une morphologie co-continue, en accord avec les résultats de Schwach et al. (2004a) concernant le seuil de percolation du PCL dans l'amidon plastifié. De plus, la biodégradabilité du mélange

est augmentée avec l'augmentation du taux d'amidon et les mélanges perdent tous leurs propriétés mécaniques au bout de 45 jours en présence de compost.

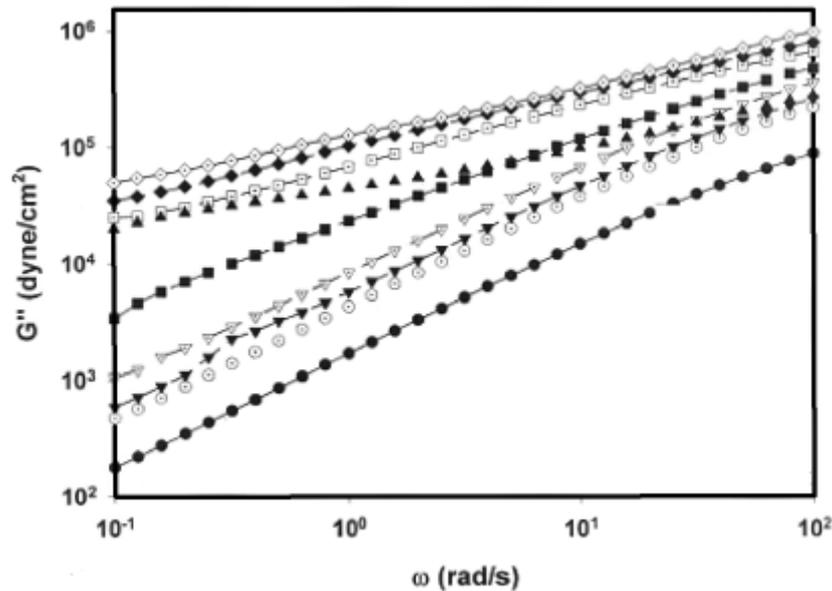


Figure 35: Module de perte  $G''$  de mélanges amidon/PCL à 170°C en fonction de la vitesse de cisaillement, pour des mélanges contenant ● 0%, ○ 10%, ▼ 20%, ▽ 30%, ■ 40%, □ 50%, ◆ 60%, ◇ 70%, ▲ 100% d'amidon plastifié d'après Shin et al. (2004)

#### IV.2.c. Les mélanges amidon plastifié/autres biopolyesters

Les autres biopolyesters présents sur le marché ont suscité moins d'intérêt que le PCL. Des mélanges avec l'amidon ont cependant été réalisés et étudiés.

Avérous et al. (2000b) ont ainsi étudié les propriétés de mélanges amidon/polyesteramide (PEA) en fonction de la teneur en biopolyester ainsi que de la formulation de l'amidon en terme de taux de plastifiant. Comme dans le cas du PCL, l'incorporation du biopolyester amène une amélioration substantielle des propriétés mécaniques ainsi qu'une augmentation de l'hydrophobicité du matériau dès l'ajout de 10% de PEA (Tableau 10). De plus, les analyses thermiques montrent une influence de la composition du mélange sur les températures de transition des composés purs. Les deux composés sont donc partiellement miscibles bien que les différentes phases du mélange soient séparées.

Composition Amidon/PEA (w/w)	Module d'Young E (MPa)	Résistance maximale à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Résistance au choc (kJ.m <sup>-2</sup> )
0/100	262(12)	172(5,2)	420(59)	n.b.
<i>Glycérol/amidon=0,135</i>				
100/0	997(59)	21,4(1,0)	4(0)	0,79(0,09)
75/25	716(16)	10,2(0,5)	2(0)	2,93(0,34)
60/40	556(23)	8,7(0,5)	3(01)	3,98(0,63)
<i>Glycérol/amidon=0,257</i>				
100/0	52(9)	3,3(0,1)	126,0(2,0)	n.b.
75/25	60(4)	5,0(0,1)	130(13)	n.b.
<i>Glycérol/amidon=0,538</i>				
100/0	2(1)	0,6(0,2)	91(5)	n.b.
90/10	3(1)	0,8(0,0)	105(7)	n.b.
75/25	18(1)	2,1(0,1)	162(12)	n.b.
60/40	41(4)	4,8(0,2)	331(23)	n.b.

n.b. signifie qu'il n'y a pas de rupture sous l'impact du pendule (4J)

**Tableau 10: Propriétés mécaniques de mélanges amidon/PEA en fonction de la composition du mélange d'après Avérous et al. (2000b).**

Avérous et al. (2001b) ont également étudié les propriétés des mélanges amidon/polybutylène succinate adipate (PBSA) et polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT). Comme précédemment, l'incorporation de 10% de polyester conduit à l'augmentation de l'hydrophobie du matériau, évaluée par mesure d'angles de contact (Figure 36). Les modules élastiques de ces mélanges suivent une évolution conforme à la loi des mélanges. Cependant, une différence majeure en ce qui concerne l'évolution des allongements à la rupture a été observée : si ces valeurs pour les mélanges amidon/PBSA diminuent avec la teneur en polyester, elles augmentent au contraire dans le cas des mélanges amidon/PBAT. Les auteurs attribuent ce comportement à une compatibilité du PBAT avec l'amidon plus forte que celle du PBSA, ce qui est confirmé par les observations microscopiques.

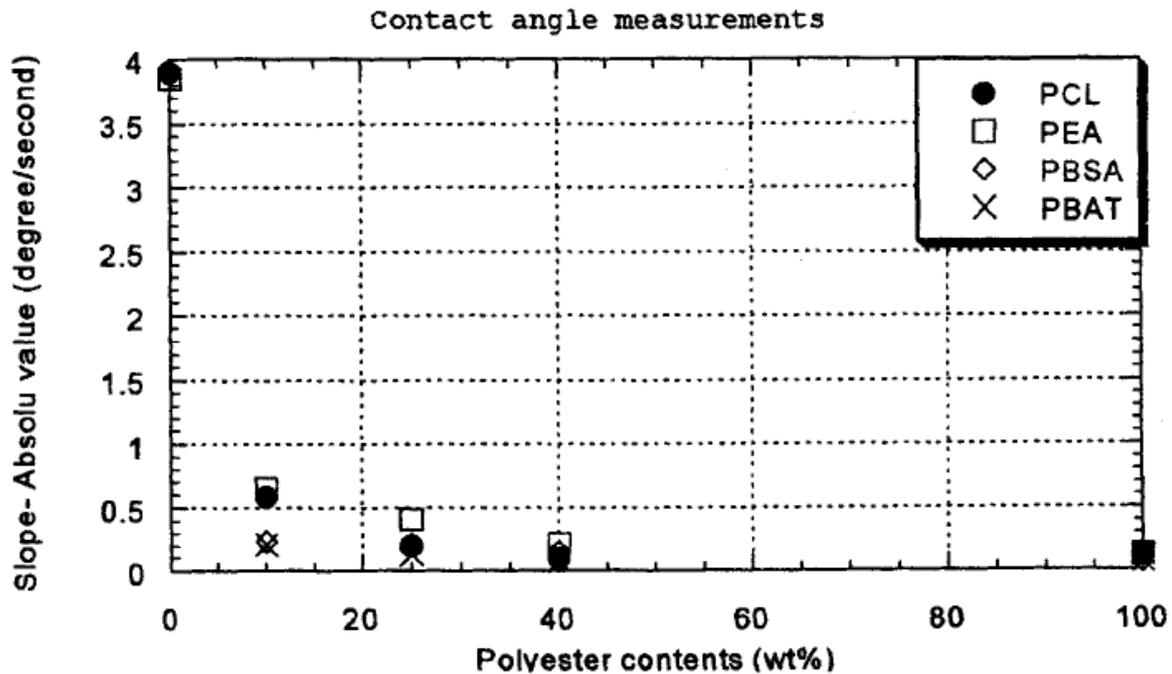


Figure 36: Variation de la pente à la courbe angle de contact=f(temps) pour des mélanges amidon/biopolyesters en fonction de la nature et du taux de biopolyester d'après Avérous et al. (2001b)

Les mélanges amidon/PLA ont été étudiés par Martin et al. (2001a). L'incorporation d'un très faible taux de polyester (dès 10%) conduit à une diminution importante de l'allongement à la rupture, ainsi que de la résistance à l'impact. Les valeurs atteintes sont parfois même inférieures à celles des composés purs. Ce comportement est attribué à une très faible compatibilité entre les deux constituants. D'autre part, la température de transition vitreuse du PLA varie légèrement avec la composition du mélange (de 58°C pour du PLA pur à 47°C pour un mélange contenant 90% d'amidon plastifié et 10% de PLA) ce qui signifie que les composés interagissent faiblement entre eux. Les observations au microscope électronique de ces mélanges montrent clairement une séparation de phase ce qui explique l'importante diminution des propriétés mécaniques. Les auteurs suggèrent d'utiliser un compatibilisant (copolymère) afin d'améliorer les propriétés.

De manière globale, l'incorporation de biopolyesters dans une matrice amidon plastifié conduit à l'amélioration des propriétés hydrophobes du produit, tout en conservant le caractère biodégradable du matériau. Cependant, les biopolyesters utilisés sont peu compatibles avec l'amidon plastifié. Leur affinité pour l'amidon plastifié est variable et est fonction de la nature du polyester. Le manque d'affinité se traduit par la formation de phases séparées observées par microscopie.

#### IV.2.d. Séparation de phase dans les mélanges amidon / biopolyesters

La majorité des mélanges étudiés présente une très faible compatibilité entre leurs constituants. Ce degré de compatibilité est variable d'un biopolyester à l'autre.

Ainsi, Schwach et al. (2004a) ont déterminé le travail théorique d'adhésion (Figure 37) entre les biopolyesters et l'amidon plastifié par mesure des angles de contact. Plus ce travail théorique d'adhésion est élevé et plus les matériaux sont compatibles. Leurs travaux établissent que le PEA est le plus compatible des biopolyesters présentés, et que le PCL est au contraire le moins compatible. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Martin et al. (2001b) qui ont mesuré la force de pelage de multicouches d'amidon plastifié et de biopolyesters, élaborés par coextrusion et par compression (Figure 38). Par ailleurs, les diverses observations microscopiques et mécaniques faites par Avérous et al. (2001b) vont dans le même sens.

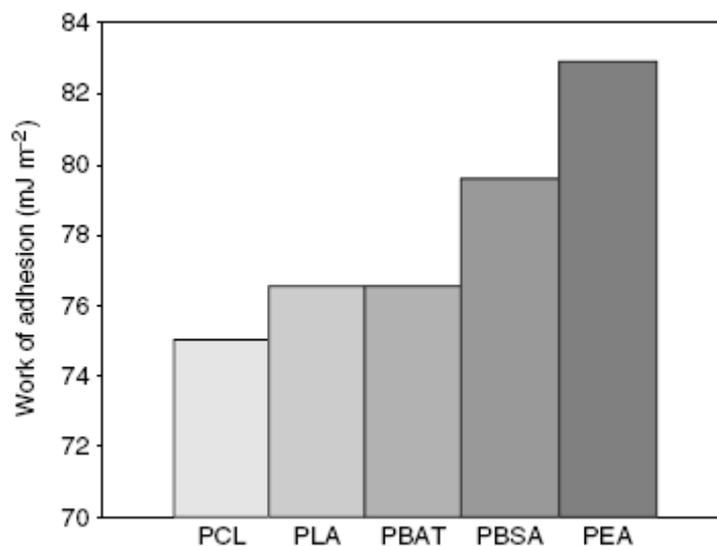
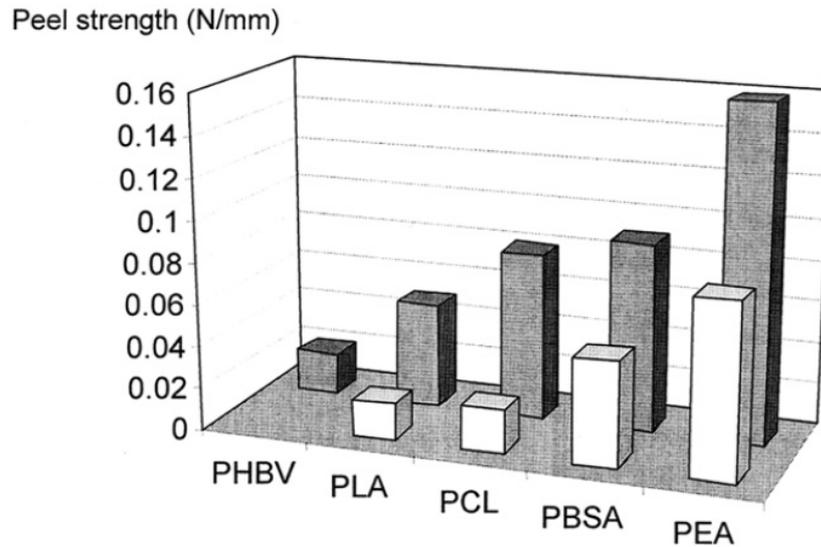
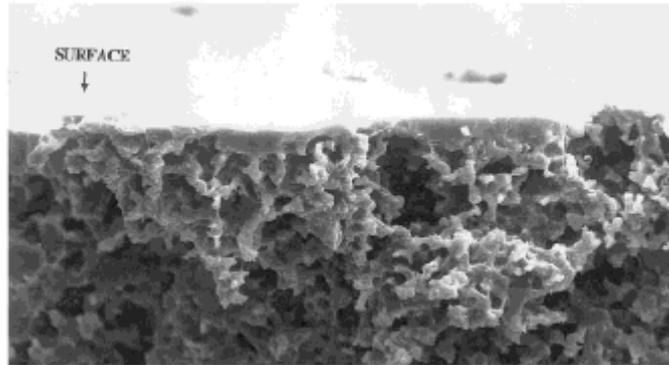


Figure 37: Travail théorique d'adhésion pour différents systèmes amidon plastifié/biopolyester d'après Schwach et al. (2004a)



**Figure 38: Effet de la nature du biopolyester sur la force de pelage de multicouches amidon plastifié/biopolyesters préparés par compression (en blanc) et par coextrusion (en noir) d'après Martin et al. (2001b)**

Ces différences d'affinités entre les constituants contribuent à l'obtention de diverses morphologies. Le matériau présente une morphologie de type phase dispersée dans une matrice en deçà du seuil de percolation et de type co-continue au-delà de ce seuil (Schwach et al. 2004a). Elles peuvent également conduire à une structure de type cœur-peau avec un cœur d'amidon plastifié et une surface enrichie en polyester, structure obtenue au cours de la mise en forme. L'obtention de cette morphologie a été observée pour des mélanges injectés amidon plastifié/PCL (Avérous et al. 2000a) ou amidon plastifié/PEA (Avérous et al. 2000b). Dans le cas du mélange contenant du PCL, une observation par imagerie RMN révèle la présence en surface d'une fine couche de polyester d'une dizaine de microns (cf Figure 1 publication n°1, § IV.2.a.). Pour ces deux mélanges, cette structure « pseudo-multicouches » explique l'augmentation de l'hydrophobicité observée dès un faible taux de polyester. La fabrication de mélanges 50% amidon plastifié/50% PCL par compression conduit également à l'obtention d'une surface dont les premiers microns sont composés essentiellement de PCL (Vikman et al. 1999) (Figure 39). Cette structure réduit la vitesse d'hydrolyse enzymatique des matériaux testés.



**Figure 39: Surface enrichie en PCL dans un mélange 50% amidon plastifié/50% PCL fabriqué par compression selon Vikman et al. (1999)**

Ce phénomène d'enrichissement de surface peut se rapprocher du phénomène d'enrobage et d'encapsulation observé au cours de la coextrusion de multicouches de thermoplastiques (Southern et al. 1975, Karagiannis et al. 1990). Au cours de ce procédé, si les deux polymères sont de viscosité différente, le moins visqueux migre vers la surface et « enrobe » le plus visqueux. Ce phénomène traduit une minimisation de la dissipation visqueuse vers lequel tend l'écoulement (Karagiannis et al. 1988): le fluide le plus visqueux se place au centre de l'écoulement où le cisaillement est plus faible. Ceci diminue le gradient de cisaillement et donc la dissipation énergétique.

De plus, la différence d'élasticité peut également influencer sur le comportement des matériaux. En effet l'élasticité relative, évaluée par la différence entre les premières contraintes normales  $N_1$ , permet de déterminer si la morphologie formée sera stable après la déformation (Elmendorp 1986). Lee et al. (1974) ont ainsi noté que le fluide le plus élastique avait tendance à enrober le fluide le moins élastique. L'importance relative des phénomènes visqueux et élastiques est sujette à discussion.

Utracki (1989) présente et analyse deux cas simples où l'encapsulation se produit, en utilisant le rapport de viscosité  $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ , et le rapport des contraintes normales  $\delta = \frac{N_{1,d}}{N_{1,m}}$ , où d et m représentent respectivement les phases dispersées et matricielles. Si  $\lambda$  est inférieur à 1 et  $\delta$  est proche de 1, la phase dispersée moins visqueuse migre vers les parois du moules. Si  $\lambda$  est proche de 1 et  $\delta$  supérieur à 1, la phase dispersée, plus élastique, enrobe la matrice.

Lee et al. (1974) et Karagiannis et al. (1988) font également apparaître l'importance de la longueur de l'écoulement. Le phénomène d'enrobage n'étant pas instantané, une certaine

longueur d'écoulement peut s'avérer nécessaire à l'encapsulation, et ce d'autant plus que le nombre de Reynolds est élevé (Karagiannis et al. 1988).

Dans le cas d'écoulements fluides à base d'amidon plastifié, il semble que les phénomènes visqueux soient prédominants. En effet les biopolyesters sont en règle générale moins visqueux que l'amidon plastifié ce qui explique que ceux-ci migrent vers les surfaces des moules (encapsulation visqueuse). Un autre point favorise cette migration, il s'agit de l'incompatibilité entre l'amidon plastifié et les biopolyesters. Afin de minimiser des contacts énergétiquement défavorables entre les deux phases, la phase minoritaire migre vers la surface ce qui réduit la surface de contact entre les deux composants. Compte tenu de l'importance des phénomènes visqueux en présence d'amidon, tout paramètre susceptible d'influer sur la viscosité des constituants du mélange aura également un impact sur le phénomène de migration vers la surface. Outre la température, l'influence du taux de plastifiants (eau) ou encore la masse molaire sont des paramètres importants (Walia et al. 2000).

Le phénomène de séparation de phase dans les mélanges amidon plastifié/biopolyesters a été plusieurs fois mis en exergue en injection et attribué à la différence de viscosité entre les deux composés. A notre connaissance, dans le cas des matériaux à base amidon plastifié peu d'études portent sur l'optimisation de l'enrichissement de surface en fonction de la formulation du mélange et des paramètres de procédés. La partie I de ce travail analyse donc ce phénomène dans le cas d'une extrusion avec une filière à profilé plat. Ceci permet également de mesurer en ligne les propriétés rhéologiques du mélange, en sortie d'extrudeuse avec une filière instrumentée (cf. § II.5).

L'extrusion et l'injection se déroulent dans des domaines de vitesses de cisaillement, et donc de viscosités des composés, très différentes. L'enrichissement de surface pourrait conduire à des interactions différentes avec l'eau. La partie II de ce travail consistera donc à évaluer les différences entre les deux types de mise en forme (extrusion et injection).

### IV.3. Conclusion

Les mélanges amidon plastifié/biopolyesters présentent un certain nombre d'avantages, en terme de propriétés mécaniques, de réduction de l'hydrophobicité du matériau, et de facilité de mise en œuvre. L'optimisation des propriétés est liée à la formulation de l'amidon, à la nature et aux taux de biopolyester, ainsi qu'au procédé de mise en œuvre. De nombreux types de morphologies peuvent également être obtenus en faisant varier ces différents paramètres.

Cependant, afin que le mélange possède des propriétés acceptables pour une utilisation dans le domaine des emballages alimentaires, le taux de biopolyester à incorporer est généralement important, Il s'agit dans d'incorporer le minimum de biopolyester pour que cette approche ait un son intérêt économique et puisse viser des applications grand public.

De plus, les conditions d'utilisation du mélange notamment par rapport à l'humidité relative, influent fortement sur les propriétés à court et moyen terme du matériau. En effet l'hydrophilie de l'amidon entraîne une dégradation des propriétés aussi bien mécaniques que barrière aux gaz dans des environnements à forte humidité relative. Il s'agit donc de limiter la sorption d'eau par le matériau amylicé. Le mélange avec les polyesters biodégradables, plus hydrophobes que l'amidon, peut conduire à une diminution de la sorption d'eau, notamment dans le cas de structures multicouches ou pseudo-multicouches. Cependant, les propriétés barrière à l'eau des biopolyesters restent inférieures à celles des polymères synthétiques traditionnels de l'emballage.

D'autres solutions pourraient être envisagées pour protéger l'amidon de l'eau. L'une d'entre elles consiste à déposer une couche protectrice à la surface du matériau par exemple, un dépôt de plasma.

## V. Les dépôts plasmas

Les revêtements plasmas sont obtenus par la déposition d'espèces réactives, issues d'une décharge électrique au sein d'un gaz plasmagène, à la surface d'un substrat. Sous l'action de la décharge, le gaz passe à un état excité et/ou ionisé. Un mélange de radicaux, ions, électrons libres et molécules neutres est généré. Ces espèces sont susceptibles d'interagir avec le substrat, puis entre elles pour conduire à la formation d'un film mince. Les dépôts obtenus sont généralement denses et uniformes. Cette technologie a trouvé un vaste champ d'application dans des domaines tels que la mécanique (dépôt de couches anti-usure, anti frottement...), l'optique (dépôt anti-reflet...), la microélectronique (fabrication de circuits intégrés),...

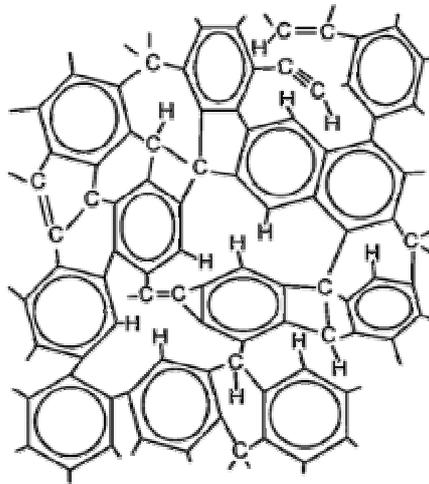
De nombreux paramètres permettent de faire varier les propriétés du dépôt : des facteurs physiques (vide de l'enceinte, puissance de la décharge, polarisation, température,...), des facteurs liés au substrat et au(x) gaz plasmagène(s) (nature et débit des gaz plasmagènes, nature du substrat,...), des facteurs géométriques (forme et volume de l'enceinte, distance entre la source et le substrat,...)... Compte tenu de la diversité des paramètres entrant en jeu, il est possible d'obtenir des dépôts de composition et de morphologie, et donc de propriétés, très variées.

Les dépôts plasmas carbone sont obtenus à partir de gaz hydrocarbonés (méthane et acétylène le plus souvent). Ils sont connus pour leur dureté élevée, leur faible coefficient de frottement, leur inertie chimique, mais aussi leurs propriétés barrière aux gaz ce qui permet leur utilisation dans le domaine de l'emballage alimentaire.

### V.1. Composition et morphologie des dépôts carbone

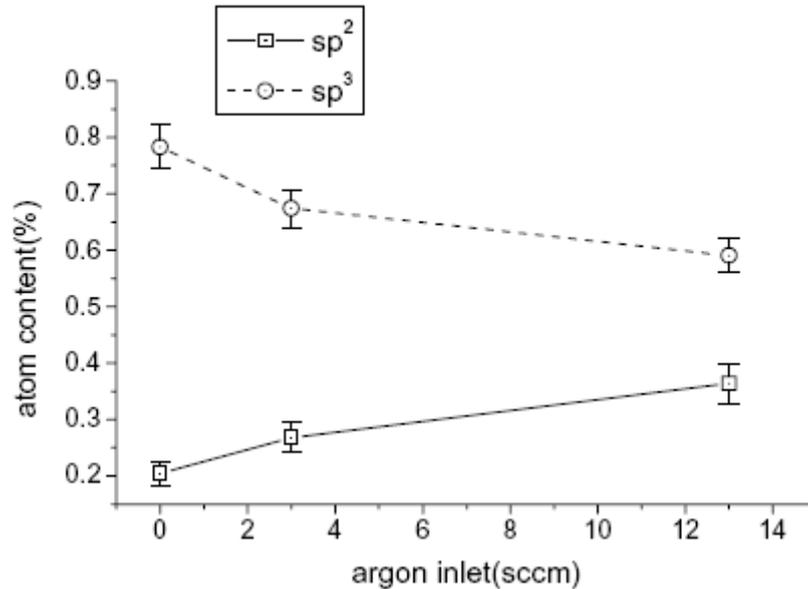
Les dépôts carbone sont des revêtements amorphes, composés principalement de carbone  $sp^2$  (hybridation de type graphite), de carbone  $sp^3$  (hybridation de type diamant), voire de carbone  $sp^1$ , et d'hydrogène (Figure 40). Ces dépôts présentent une grande variété de composition chimique donnant lieu à des propriétés plus ou moins proches du diamant (d'où

l'appellation générique de DLC, pour Diamond-Like Carbon, parfois utilisée pour les désigner). On distingue notamment les a-C, a-C:H, ta-C et ta-C:H. Les « amorphous carbon », hydrogénées ou non (a-C et a-C:H respectivement) correspondent à des couches de carbone amorphe contenant une forte proportion de carbone graphitique, tandis que les « tetrahedral amorphous carbon » (ta-C) comportent une majorité de carbone  $sp^3$  (jusqu'à 70%). Les propriétés sont liées à la proportion relative des hybridations du carbone ainsi qu'au taux d'hydrogène, mais également à la taille et à l'orientation des domaines de carbone  $sp^2$  (Robertson 1995).



**Figure 40: Représentation schématique de la structure d'un dépôt carbone**

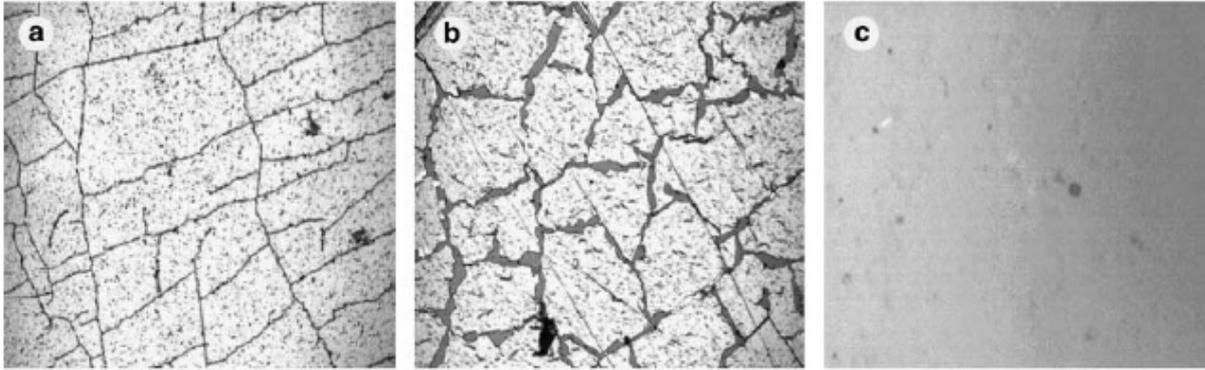
Le ratio  $sp^3/sp^2$  dépend des nombreux facteurs précédemment évoqués. Ainsi par exemple Leng et al. (2003) ont étudié la composition d'un dépôt carbone ta-C en fonction d'un flux d'argon, le gaz porteur, maintenu constant au cours de l'étape de déposition. Leurs résultats montrent qu'une augmentation du débit d'argon de 0 à 13 sccm entraîne une diminution du nombre de carbones  $sp^3$  (Figure 41).



**Figure 41: Evolution du pourcentage de carbones  $sp^2$  et  $sp^3$  en fonction du flux d'argon d'après Leng et al. (2003)**

Novikov et al. (2000) ont étudié la dureté d'un dépôt carbone a-C:H déposé par plasma radiofréquence en utilisant le méthane comme gaz précurseur, en fonction de la concentration en méthane et de la polarisation du substrat. Une augmentation de la polarisation entraîne une diminution du taux d'hydrogène incorporé dans le film et améliore sa dureté. Cependant une trop forte augmentation entraîne la formation de domaines de carbone  $sp^2$ , ce qui diminue la dureté. Ces auteurs notent également que le dépôt plasma possède une épaisseur critique au dessus de laquelle celui cède par pelage. Une augmentation de la dureté entraîne en effet une augmentation des contraintes de compression internes (Weiler et al. 1995), et celles-ci deviennent importantes à épaisseur élevée.

L'influence des contraintes internes est également relevée par Abbas et al. (2005a). Elles étaient suffisamment importantes pour provoquer la formation de microfissures à la surface des couches de carbone déposées, de type ta-C et a-C:H. Cependant, ces fissures sont moins prononcées dans le cas d'un dépôt hydrogéné, car la structure étant moins compacte et comportant plus de vide, elle est moins contrainte. L'incorporation de silicium Si permet de relaxer la structure, le taux atomique de Si à ajouter étant fonction du niveau de contraintes internes (Figure 42).



**Figure 42: Microscopie optique (grossissement x10) de couches à base carbone sur substrat PET (a) a-C:H, épaisseur 130nm, (b) ta-C, épaisseur 150 nm, (c) ta-C:Si:H, épaisseur 300 nm d'après Abbas et al. (2005a)**

Compte tenu de la réactivité des espèces mises en jeu, le dépôt se fait généralement sous vide afin de limiter les possibilités de recombinaison par collision. Il est cependant possible d'obtenir des résultats très proches en travaillant à pression atmosphérique ce qui, dans le cadre d'une application industrielle, réduit considérablement le coût des équipements et des opérations (Bugaev et al. 1997).

Les dépôts carbone présentent donc une variabilité en terme de composition, ce qui leur permet d'avoir des propriétés modulables pour des applications données. Outre leurs propriétés mécaniques, leurs bonnes propriétés barrière permettent de les utiliser comme couches barrière dans des emballages.

## **V.2. Propriétés barrière des systèmes revêtus**

### **V.2.a. Influence de la structure et de la composition du dépôt**

Les dépôts carbone offrent une barrière aux gaz, notamment dans les emballages de type bouteilles de PET, en couche interne, pour empêcher par exemple la perméation de CO<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> dans le cas de boissons gazeuses (Shirakura et al. 2006, Boutroy et al. 2006). Le procédé existe à l'échelle industrielle, développé par des entreprises telles que Sidel (France) -

Procédé ACTIS (Amorphous Carbon Treatment on Internal Surface)- ou Tokyo Seikan Kaisha (Japon). Boutroy et al. (2006) ont ainsi montré que des dépôts a-C:H générés à partir d'acétylène, présentant un fort taux d'hydrogène (67%) et de liaisons sp<sup>3</sup> (taux supérieur à 80%), pouvaient permettre de conserver durablement une boisson gazeuse en limitant la perte en CO<sub>2</sub>, en multipliant sa durée de vie par 10 (Figure 43).

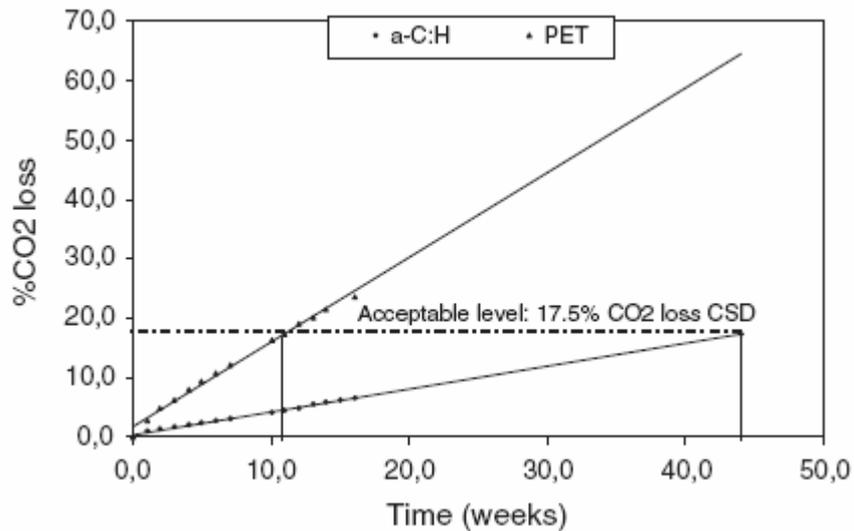


Figure 43: Perte de CO<sub>2</sub> d'une bouteille de PET référence et d'une bouteille de PET revêtue par 100 nm de plasma a-C:H en fonction du temps de stockage d'après Boutroy et al. (2006)

### V.2.b. Influence des défauts

L'amélioration des propriétés barrière est liée à la densité du film formé, cette densité étant elle-même dépendante du taux d'hydrogène et du rapport sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>. En formant un réseau tridimensionnel dense, le dépôt diminue la diffusion des perméants. Cependant un dépôt dense ne garantit pas de bonnes propriétés barrière. L'inverse peut se produire pour des dépôts très denses. Vasquez-Borucki et al. (2000) ont réalisé des dépôts a-C:H à partir d'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou de méthane CH<sub>4</sub> sur des substrats polyéthylène téréphtalate PET et polyimide PI. Lorsque la teneur en hydrogène diminue, la densité augmente mais dans le même temps le gain obtenu sur les propriétés barrière diminue (ce gain est évalué par le facteur de réduction, égal à  $\frac{P_{PET} - P}{P_{PET}}$ , où P<sub>PET</sub> est le coefficient de perméabilité du substrat revêtu et P celui du

substrat référence). Le résultat est similaire pour tous les substrats et gaz testés, ce qui indique que le dépôt garde la même sélectivité quelle que soit sa densité (Figure 44).

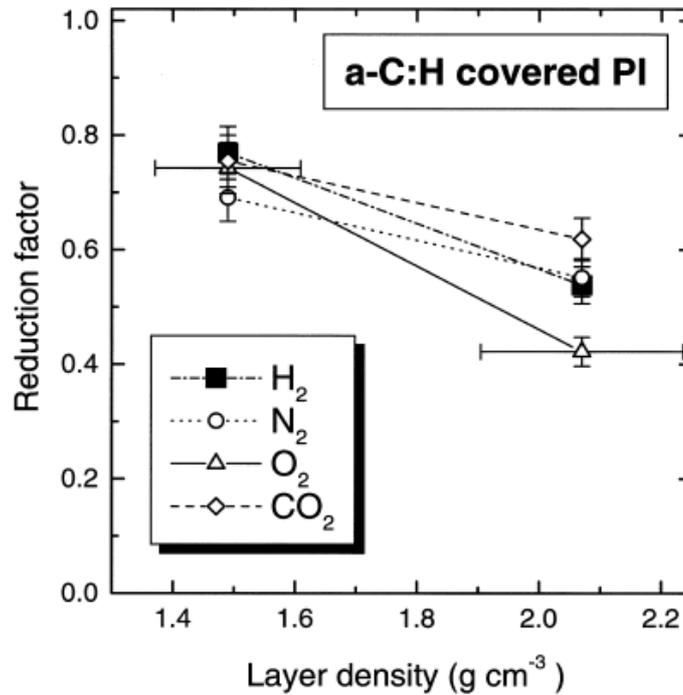


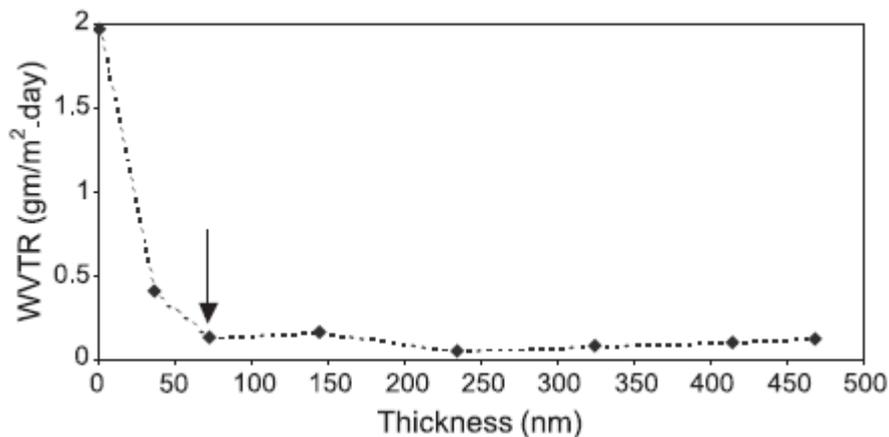
Figure 44: Facteur de réduction pour différents dépôts a-C:H sur du polyimide pour la perméation de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> d'après Vasquez-Borucki et al (2000)

Les résultats obtenus par Abbas et al. (2004, 2005a) dans le cas de la perméation à la vapeur d'eau montrent la même tendance, pour des dépôts ta-C et a-C:H sur du PET. La plus faible amélioration, voire l'absence d'amélioration, est imputable à l'intensité des contraintes. Dans les deux cas, des fissures ont été observées. Cependant celles-ci sont plus marquées dans le cas du dépôt ta-C, où les contraintes internes sont plus importantes (Tableau 11).

Type de dépôt	Epaisseur (nm)	WVTR (g.m <sup>-2</sup> .jour <sup>-1</sup> )	Facteur de réduction	Densité	Contrainte interne (GPa)
a-C:H	148	0,5611	0,65	2,27	3,5
ta-C	127	1,407	0,13	3,2	8-13
PET (référence)	-	1,614	0	-	-

Tableau 11: Variation de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la densité d'après Abbas et al. (2004)

L'apparition de ces fissures peut être annulée par l'incorporation d'atomes de silicium Si dans le dépôt, en introduisant avec le gaz générant le dépôt carbone, un gaz supplémentaire tel que le tétraméthylsilane (TMS)  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (Abbas et al. 2004, 2005a, b) (Figure 45). L'incorporation de Si diminue de manière notable les contraintes de compression interne, en créant des liaisons avec les carbones  $\text{sp}^2$  qui s'hybrident en  $\text{sp}^3$ . Le réseau devient moins compact et les contraintes en sont diminuées. Les fissures n'apparaissent plus, ce qui par conséquent améliore les propriétés barrière.



**Figure 45: Perméation à la vapeur d'eau en fonction de l'épaisseur du dépôt de films PET revêtus Si-C:H d'après Abbas et al. (2005b)**

L'étude d'Abbas et al. (2005b) montre également l'un des facteurs influant sur la perméation, à savoir l'épaisseur du dépôt. Cette perméation diminue dans un premier temps jusqu'à atteindre une épaisseur critique au-delà de laquelle l'augmentation de l'épaisseur n'améliore plus les propriétés barrière (Figure 45). Ceci est dû à l'accumulation de contraintes de compression internes avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt, qui peuvent provoquer à terme la formation de microfissures voire la délamination du dépôt. L'épaisseur critique est notamment fonction de la méthode de déposition employée, qui détermine l'énergie des espèces réactives du plasma (Chatham 1996).

Outre la densité du dépôt, son épaisseur, et la présence ainsi que la taille des défauts, la perméation dépend également de la rugosité du substrat. En effet dans le cas d'un substrat rugueux, l'épaisseur de dépôt doit être importante pour recouvrir uniformément le substrat, ce qui peut amener le dépôt à dépasser l'épaisseur critique à partir de laquelle les contraintes internes provoquent la fissuration.

Les propriétés barrière sont donc gouvernées par les défauts pouvant apparaître dans les dépôts dès leur formation, et peuvent être de plusieurs types : microfissures, hétérogénéités, porosités... (Chatham 1996), ou par fissuration lorsque le dépôt est soumis à une déformation. Celui-ci ne conservera ses propriétés que tant que la déformation imposée ne provoquera pas l'apparition de microfissures qui gouverneront alors les propriétés de perméation. La déformation que peut supporter un dépôt carbone est fonction de sa composition et de sa morphologie (Moser et al. 1999). Dans le cas d'un multicouche tel qu'un polymère revêtu par un dépôt plasma, la déformation que subit le film mince lorsque le système est contraint est fonction de la force d'adhésion entre les deux couches. Il s'agit donc d'un paramètre important dans le cadre de l'étude des propriétés barrière.

### **V.3. Détermination de l'adhésion entre dépôt plasma et substrat polymère**

Dans le cas de dépôts minces sur un substrat polymère, trois tests principaux existent : le test de pelage, le test de la rayure et le test de fragmentation. Les deux premiers introduisent un troisième élément au système (scotch à la surface du plasma dans le premier cas, stylet d'indentation dans le second) ce qui complique l'interprétation des données, notamment dans le cas d'un dépôt plasma généralement peu épais. Seul le test de fragmentation sera abordé ici.

Le test de fragmentation est issu des travaux de Kelly et al. (1965). Dans leurs travaux, ces auteurs ont développé une méthode permettant de mesurer la contrainte de cisaillement interfaciale entre des fibres de renfort en cuivre et des matrices métallique. La traction uniaxiale le long des fibres entraîne la rupture des fibres en plusieurs fragments dont la taille dépend de l'adhésion entre les deux composés. Cette méthodologie a été appliquée à des systèmes multicouches métal/céramique par Agrawal et al. (1989) puis à des systèmes dépôt plasma carbone/métal par Bentzon et al. (1995).

La fragmentation d'un dépôt soumis à une traction uniaxiale se déroule en trois étapes (Figure 46).

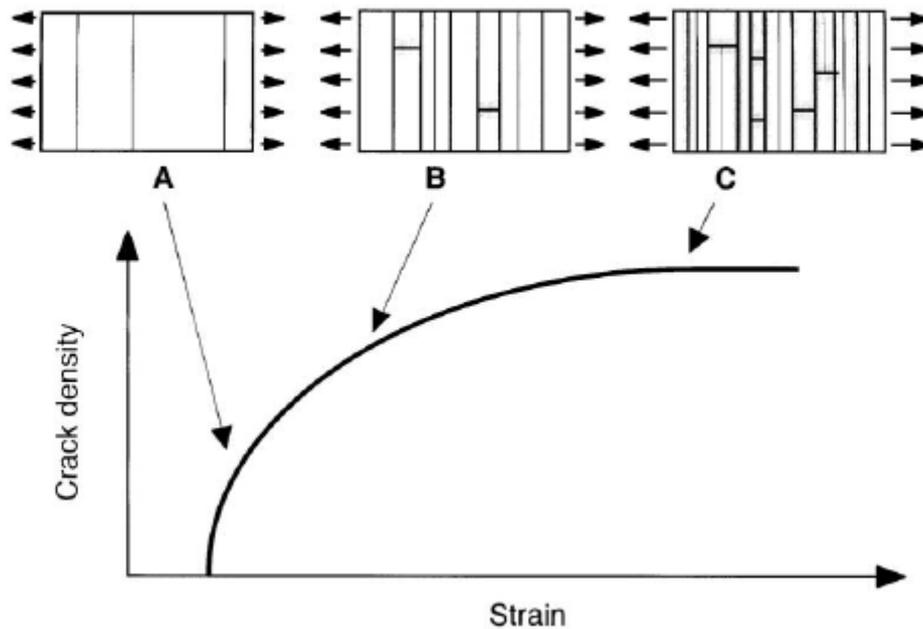
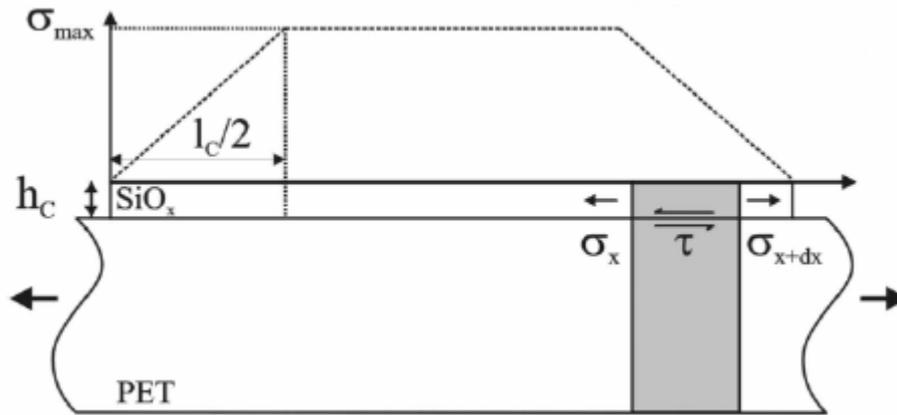


Figure 46: Schéma des trois étapes d'un procédé de fragmentation d'après Leterrier (2003)

Dans un premier temps, la génération des fissures est dépendante de la distribution des forces au sein du dépôt et la position de ces fissures est déterminée par la distribution des défauts.

Dans une deuxième étape, la distance entre deux fissures consécutives se réduit. En effet, les contraintes générées par la traction au sein du dépôt ne sont dues qu'au transfert de contraintes entre le dépôt et le substrat. La couche fine de surface étant déjà rompue, elle ne subit plus les effets de la traction uniaxiale mais est contrainte par la déformation du substrat. Le transfert de contraintes entre le substrat et le dépôt est dépendant de la force de cisaillement interfaciale  $\tau$ , qui caractérise l'adhésion entre les deux composés. Entre deux fissures consécutives, les contraintes au sein du dépôt sont nulles au bord de la fissure (le dépôt étant décollé) et maximale au centre de l'élément à une longueur  $l/2$ . Si la longueur de l'élément borné par les deux fissures est suffisante pour que la contrainte atteigne la contrainte de rupture du dépôt, celui cassera à nouveau. La longueur minimale pour que la contrainte générée au sein du dépôt soit suffisante est appelée longueur critique  $l_c$ . Dans cette étape, on observe souvent des ruptures transverses dues à une contraction latérale, résultat de la différence entre les coefficients de Poisson des deux couches.

Dans une troisième et dernière étape, la densité de fissures atteint une limite, le dépôt n'étant plus composé que d'éléments de longueur inférieure à  $l_c$ .



**Figure 47: Représentation schématique du transfert de contraintes entre un substrat PET et un dépôt silice d'après Rochat et al. (2003)**

Le procédé de fragmentation peut se modéliser mathématiquement en utilisant un modèle simple (Figure 47), modélisation développée dans le cas d'un dépôt d'un dépôt silice notamment par les travaux de Leterrier et al. (1994, 1997). L'approche modélisée par Kelly et al. (1965) est applicable si l'interface se comporte de manière plastique. L'équilibre des forces permet d'écrire dans ce cas pour un petit élément de longueur  $dx$  et d'épaisseur  $h_c$ :

$$\frac{d\sigma_x}{dx} = \frac{\tau}{h_c}$$

En supposant que la contrainte maximale à rupture est indépendante de la taille de l'élément, que la matrice est parfaitement plastique (force de cisaillement interfacial constante) et qu'il n'y a pas d'effet de bord pour le dépôt, l'intégration conduit à (Leterrier 2003) :

$$\tau = 2h_c \frac{\sigma_{\max}/l_c}{l_c}$$

La longueur critique  $l_c$  n'est pas accessible expérimentalement, mais elle a été reliée à la longueur moyenne d'un segment de dépôt à saturation  $l_{\text{sat}}$ , c'est-à-dire lorsque la densité de fissures n'augmente plus :  $l_{\text{sat}}=0,67l_c$  (Leterrier et al. 1994).  $l_{\text{sat}}$  est déterminée par observation microscopique d'échantillons déformés à diverses elongations.

La contrainte maximale à rupture des matériaux fragiles est dépendante des défauts. Les paramètres évoqués précédemment et susceptibles de générer ces défauts (épaisseur, densité, composition, rugosité du substrat...) vont par conséquent avoir un rôle sur l'adhésion entre le revêtement et le substrat. Leterrier et al. (1997) proposent d'utiliser une distribution

de Weibull pour décrire la distribution des contraintes de rupture du dépôt qui sont alors déterminées par l'expression :

$$\sigma_{\max}(l_c) = \beta \left( \frac{l_c}{l_0} \right)^{-\frac{1}{\alpha}} \Gamma \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right)$$

où  $l_0$  est un facteur de normalisation,  $\Gamma$  la fonction gamma et  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement le module et le facteur d'échelle de Weibull. Les paramètres de Weibull peuvent être déterminés par une approximation linéaire de la première partie de la courbe de fragmentation tracée en échelle logarithmique (Leterrier et al. 1997).

Le test de fragmentation permet donc d'évaluer l'adhésion entre le dépôt plasma et le substrat en évaluant la contrainte de cisaillement interfacial. L'analyse microscopique d'échantillons revêtus et soumis à une traction uniaxiale permet d'accéder à l'ensemble des paramètres nécessaires. En dépit de son intérêt il a été peu appliqué pour des dépôts carbone, bien qu'il soit techniquement réalisable (Bentzon et al. 1995). Récemment, Tsubone et al. (2007) ont évalué l'influence des propriétés mécaniques du substrat et du dépôt, ainsi que la qualité de l'adhésion interfaciale de dépôts carbonés sur différents polymères, sur la densité de fissures à saturation, par observation microscopique des surfaces. Malheureusement, ces auteurs ne proposent pas de quantification de leurs observations par la théorie de la fragmentation.

#### **V.4. Dépôts plasma sur des systèmes à base amidon plastifié**

Compte tenu de la faiblesse des propriétés barrière à la vapeur d'eau de l'amidon, l'une des solutions envisagées par différents auteurs est le dépôt plasma. La bonne résistance à la perméabilité à l'eau de ces dépôts, sous réserve d'optimisation de leur composition et de leur morphologie afin de limiter les contraintes internes et la formation de défauts, pourrait permettre à l'amidon de conserver ses propriétés durablement.

Dans le cas de l'amidon plastifié, Bichler et al. (1994) ont testé l'efficacité de dépôts silice  $\text{SiO}_x$  sur la perméation à l'oxygène et à la vapeur d'eau d'amidon de pomme de terre

plastifié et des mélanges amidon de maïs ou de blé/30% de PCL. Pour l'amidon de pomme de terre, la perméation à l'oxygène est diminuée par 10 mais celle de l'eau n'est améliorée que d'un facteur 2. Dans le cas des mélanges, aucune diminution n'est notée. Au contraire, les perméations augmentent une fois le dépôt effectué.

Behnisch et al. (1998) ont effectué des dépôts  $\text{SiO}_x$  sur des mélanges d'amidon de pomme de terre et de maïs obtenus par extrusion. Ils observent une amélioration de l'hydrophobicité de la surface, ce qui entraîne un retard à la pénétration de l'eau dans les films polymères. La biodégradation du substrat n'est que faiblement affecté par la présence du revêtement. Les auteurs notent un gonflement du substrat en présence d'eau, à cause de la perméabilité à la vapeur d'eau des couches déposées.

Plus récemment, Andrade et al. (2005) ont effectué des dépôts carbone a-C:H sur des films d'amidon de maïs plastifié avec du glycérol. Les auteurs notent également une amélioration de l'hydrophobicité et une diminution de l'absorption d'eau en présence d'un dépôt (Figure 48). Malheureusement comme dans le cas de Behnisch et al. (1998), aucune mesure de la perméation à la vapeur d'eau sur des temps longs n'est proposée.

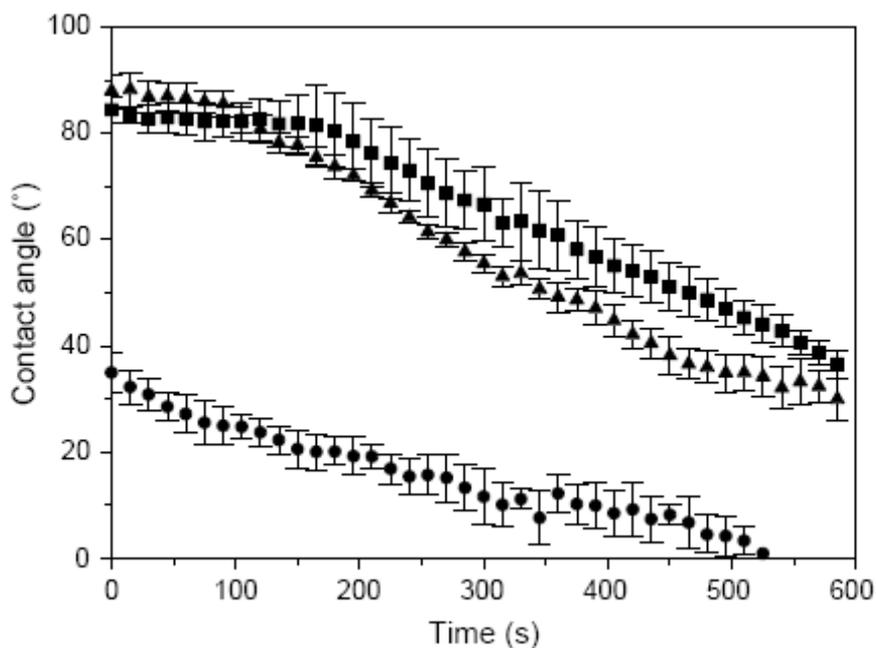


Figure 48: Angle de contact à l'eau en fonction du temps de contact de films d'amidon de maïs revêtus par une épaisseur de dépôt a-C:H; (●) 0 nm; (▲) 38 nm; (■) 120 nm d'après Andrade et al. (2005)

Johansson (1997) a étudié l'influence de plusieurs paramètres de déposition plasma  $\text{SiO}_x$  sur des amidons de pomme de terre plastifié au glycérol, ainsi que sur de l'amylose

plastifié au glycérol. Les études de perméation à la vapeur d'eau ne montrent aucune amélioration, voire même une dégradation des propriétés barrière. L'auteur explique ceci par l'instabilité dimensionnelle des substrats amylacés. Placés sous vide pendant la phase de dépôt plasma, les échantillons sont secs. Une fois remis à l'air ambiant, l'exposition à l'humidité environnementale s'accompagne d'une reprise en eau de la matrice amidon, ce qui entraîne son gonflement. Cette augmentation de volume génère des contraintes mécaniques au sein du dépôt car celui-ci, plus rigide que le substrat, se déforme moins que la matrice. Ces contraintes peuvent provoquer la formation de fissures au sein de la couche protectrice qui devient alors inefficace dans son rôle de barrière aux gaz. En outre, dans le cas d'un matériau amidon plastifié, l'exsudation en surface du plastifiant (cf § II.1) peut provoquer la formation d'une couche de faible cohésion ce qui entraîne la délamination du dépôt.

Johansson (1997) note également dans cette étude que le même type de dépôt peut être effectué sur des substrats PLA ou Mater-Bi (Novamont-Italie). Les résultats indiquent une très nette amélioration des propriétés barrière à l'oxygène et à l'eau, bien que l'épaisseur de dépôt nécessaire soit plus importante dans le cas du Mater-Bi. Ces deux substrats biopolyesters, hydrophobes par rapport à l'amidon, sont moins sujets au gonflement en présence d'humidité, ce qui permet au dépôt plasma de conserver son intégrité.

Bien que la solution du dépôt plasma soit attractive, les études menées montrent que cette alternative n'est pas applicable directement sur l'amidon, compte tenu de la forte hydrophilie de celui-ci. Le revêtement par une couche intermédiaire de biopolyesters semble plus prometteur, mais peu d'études mentionnent cette option. L'étude des propriétés barrière (par analyse de la perméation à la vapeur d'eau et à l'oxygène) de biopolyesters, ainsi que l'adhésion des dépôts effectués évaluée par test de fragmentation, fera l'objet de la partie III de ce travail. Elle portera sur les dépôts carbone, plus hydrophobe que les dépôts silice.

## **V.5. Conclusion**

Les dépôts plasma, et notamment les dépôts carbone, sont une technologie prometteuse et développée dans le monde de l'emballage pour améliorer les propriétés barrière. Le gain apporté dépend de nombreux facteurs, fonction aussi bien du dépôt lui-même que de la nature du substrat et de la qualité de l'interface. Chaque système dépôt/substrat doit

être optimisé afin d'améliorer l'adhésion du dépôt et limiter la formation de défauts au sein du revêtement, lesquels pouvant avoir un effet négatif sur les propriétés, notamment de perméation. Cependant, si cette option est envisageable sur une couche de biopolyesters, elle ne l'est pas directement sur de l'amidon plastifié, dont la sensibilité à l'eau peut provoquer la destruction du revêtement suite à un gonflement excessif de la matrice et dont l'exsudation de plastifiant peut entraîner des problèmes d'adhésion du dépôt.

## VI. Conclusion et démarche de l'étude

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence les avantages de l'amidon en vue d'une utilisation dans des domaines tels que l'emballage. Cependant, de nombreux inconvénients freinent encore son utilisation, notamment de faibles propriétés mécaniques, ainsi qu'une sensibilité importante à l'humidité.

Plusieurs stratégies ont été développées afin de pallier ces inconvénients, l'une des plus prometteuses étant les stratégies de mélanges avec les polyesters biodégradables. Ces mélanges ne conservent malheureusement pas leurs caractéristiques dans des environnements à forte humidité relative, la sorption d'eau par la matrice amylicée réduisant les propriétés. Afin de limiter dans le temps cette sensibilité à l'eau, une autre stratégie connue mais peu appliquée dans le domaine des biopolymères consiste en l'application d'un dépôt plasma. L'étude bibliographique a cependant montré que cette solution n'est pas directement envisageable dans le cas de l'amidon à cause notamment du gonflement du matériau au cours de la reprise en eau.

L'une des voies envisageables est donc de déposer la couche plasma protectrice sur un multicouche amidon/biopolyester, la couche de surface à base de polyester assurant l'adhésion du dépôt et limitant les effets du gonflement. L'intégrité du dépôt est dans ce cas conservée au cours de la reprise en eau par la matrice amidon. Le dépôt serait alors susceptible de limiter la perméation de la vapeur d'eau et l'amidon sorberait moins d'humidité. Dans ces conditions ce dernier conserverait ses bonnes propriétés de perméabilité à l'oxygène ce qui, couplé à des propriétés mécaniques adaptées, le rendrait apte à une utilisation dans l'emballage alimentaire, par exemple.

Une telle structure multicouche peut être obtenue par différents procédés, comme par exemple la coextrusion. Les biopolyesters ne sont cependant pas compatibles avec l'amidon plastifié, et en l'absence de compatibilisants, l'adhésion entre les films de polyesters et d'amidon plastifié n'est pas suffisamment importante pour empêcher la délamination. Il serait donc préférable d'utiliser un gradient de concentration en biopolyester, croissant vers la surface. Cette couche enrichie en surface peut être obtenue au cours d'un procédé d'injection mais l'utilisation de l'injection moulage n'est pas totalement adaptée à la fabrication de matériaux fins utilisés dans la confection de films et barquettes alimentaires. Le premier

objectif de ce travail est donc d'obtenir un matériau fin à surface enrichie en biopolyester. La fabrication de matériaux fins peut être faite au cours d'un procédé d'extrusion dans une filière à profilé plat, qui permet en outre de mesurer en ligne les propriétés rhéologiques du mélange. Le contrôle de ces propriétés rhéologiques et de l'enrichissement de surface obtenu doit permettre d'optimiser le phénomène de ségrégation de phase souhaité.

Les matériaux à surface enrichie interagissent avec l'humidité environnementale. Les interactions entre l'eau et les mélanges amidon plastifié/biopolyesters ont été largement étudiées dans la littérature. Cependant, la formation d'une morphologie macroscopique particulière peut conduire à des phénomènes particuliers d'interaction. De plus, ces morphologies spécifiques peuvent être obtenus par divers procédés se déroulant dans des conditions de vitesses de cisaillement, et donc de comportement rhéologique, différentes. Nous nous attacherons dans un deuxième temps à étudier les particularités des interactions entre l'eau et les matériaux obtenus par injection ou extrusion.

Enfin, la couche de polyester biodégradable doit servir de support pour un dépôt plasma. Nous étudierons donc dans un dernier temps les performances des systèmes revêtus, notamment du point de vue de leurs propriétés barrière. L'objectif étant de déposer ce dépôt sur une couche de surface composée uniquement de biopolyester afin de favoriser l'adhésion de la couche protectrice, nous n'étudierons pas le dépôt plasma sur des systèmes complexes amidon/biopolyester, mais uniquement sur des substrats modèles en polyesters biodégradables.

# Partie I: Ségrégation de phase de mélanges amidon plastifié/biopolyester

## Introduction

La partie bibliographique (chapitres I et II) a mis en exergue le potentiel de développement que présente l'amidon pour des applications matériaux non alimentaires. Cependant nous avons également vu que son utilisation à une large échelle était freinée par des propriétés mécaniques insuffisantes et la rapide dégradation de l'ensemble de ses caractéristiques mécaniques et barrière en présence d'un taux d'humidité relative élevé. Les biopolyesters présentent également un certain nombre d'avantages, leurs propriétés sont comparables à celles des polymères synthétiques conventionnels, mais leur coût encore élevé peut limiter leur développement (chapitre III).

Le mélange (chapitre IV) semble donc être une voie attractive d'obtention de nouveaux systèmes. Elle a été largement étudiée. L'un des inconvénients des mélanges est l'incompatibilité plus ou moins importante entre les deux constituants, cependant dans cette étude cette faiblesse intrinsèque à ces systèmes est valorisée. Nous avons en effet vu que, dans certaines conditions de mise en forme, la formation de structures particulières de type « pseudo-multicouches » est obtenue. Elles présentent une surface enrichie en polyester avec un cœur riche en amidon. Une fine couche de surface de polyester permet de diminuer la sensibilité du matériau à l'eau. De plus, elle présente un intérêt pour l'adhésion d'un dépôt plasma (chapitre V).

La partie I concerne l'étude d'un système amidon plastifié/PCL lors de l'extrusion en filière à profilé plat. L'extrusion en filière à profilé plat permet en outre de mesurer en ligne les propriétés rhéologiques des mélanges et ainsi d'approcher la modélisation et mieux

comprendre les phénomènes se déroulant dans la filière. Le choix du PCL dans cette étude est guidé par ses propriétés intrinsèques et sa faible compatibilité avec l'amidon plastifié (Walia et al. 2000).

La publication n°2 traite dans un premier temps le comportement rhéologique de l'amidon plastifié et du PCL, seuls. Le comportement du mélange est ensuite évalué au cours de l'extrusion en filière plate via des mesures rhéologiques en filière instrumentée. L'influence de la formulation (taux de glycérol contenu dans l'amidon et proportion relative entre amidon et PCL) et des paramètres du procédé (vitesse d'extrusion) sur la viscosité du mélange est évaluée au travers des gradients de pression et des débits massiques, au cours de la mise en forme. La viscosité de chacun des composés du mélange au cours de l'extrusion est également évaluée en fonction de ces paramètres. Ces déterminations permettent de comparer l'influence du traitement mécanique sur la viscosité du mélange par rapport à celle exercée sur les composés purs pendant l'extrusion.

L'enrichissement de surface de chacun des matériaux est ensuite évalué par des analyses de surface. L'utilisation de deux méthodes présentant des profondeurs d'analyse différentes, l'XPS et l'ATR, permet d'évaluer l'épaisseur de la couche de polyester formée. Le taux d'enrichissement de surface est étudié en fonction des paramètres de formulation et de procédé. Les analyses de surface permettent également de situer le début de la séparation de phase ainsi que l'évolution de taux d'enrichissement de surface en polyester le long de la filière.

Finalement, une corrélation est établie entre le taux d'enrichissement de surface et les différences de comportement rhéologique du mélange.

## **Publication n°2: Pseudo-multilayer structure in starch-based extruded blends**

L. Bélard<sup>a</sup>, P. Dole<sup>a</sup>, L. Avérous<sup>b</sup>

<sup>a</sup> UMR INRA/ URCA (FARE), BP 1039, 51687 Reims Cedex 2 - France.

<sup>b</sup> ECPM (LIPHT), ULP, 25 rue Becquerel 67087 Strasbourg Cedex 2 - France.

*Polymer Engineering and Science, submitted*

### **I. Abstract**

This paper is based on the study of the structure-process relationships of biodegradable materials. It is mainly focused on the analysis of phase separation and encapsulation phenomenon occurring with plasticized starch/polycaprolactone blends, during extrusion process, in a slit die. Rheological characterizations are carried out, in-line in an instrumented slit die at the exit of the extruder and, out-line with different rheometers. ESCA and FTIR-ATR analyses are conducted to evaluate semi-quantitatively the surface enrichment in polyester. In the range of available shear rates, the phase separation is mainly driven by the molecular weight of polycaprolactone, linked to its molten state viscosity. Three zones of surface enrichment, dependent on the molecular weights, are identified: (i) above 60,000 g.mol<sup>-1</sup>, no surface enrichment could be detected, (ii) below 37,000 g.mol<sup>-1</sup>, the phase separation occurs with no dependence on the processing conditions, (iii) between these two limits, the phase separation depends on both, the formulation and the processing conditions. A

correlation between the rheological measurements and the phase separation is given. A predictive criterion based on the rheological behaviour of the blend is established.

*Keywords:* plasticized starch; polycaprolactone; phase separation.

## II. Introduction

Starch has received intensive interest during the last two decades. It is regarded as a potential replacement material for use in short-lived applications (e.g., packaging). Starch is a renewable and degradable carbohydrate. It can be obtained from various botanical sources (wheat, maize, potato...). Several authors (Avérous 2004, Avérous et al. 2000a) have shown the possibility to transform native starch into thermoplastic resin-like products under destructuring and plasticizing conditions. Unfortunately, plasticized starch (PLS), also called "thermoplastic starch" is a very hydrophilic material with limited performances. For instance, its mechanical properties decrease (Follain et al. 2005) and its gas permeabilities increase (Dole et al. 2004) in high relative humidity environments. To overcome these issues and to maintain its biodegradability, one strategy consists in associating PLS with another biodegradable polymer. These associations have been extensively reviewed (Avérous 2004). Blending plasticized starch with a biopolyester leads to an increase in mechanical properties, an improved hydrophobic character. PLS has been blended among others with polycaprolactone (PCL) (Avérous et al. 2000a, Preechawong et al. 2004, Myllymäki et al. 1998), polyesteramide (Bastioli et al. 1995), polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (Verhoogt et al. 1995), polylactic acid (Martin et al. 2001a), poly(hydroxyl ester ether) (Walia et al. 2000), polybutylene succinate-adipate or polybutylene adipate-co-terephthalate (Avérous et al. 2001b). However, starch-based materials swell and deform upon exposure to moisture and most blends do not retain their properties in a high relative humidity environment. Another way to overcome this issue is the deposition of a plasma coating, such as  $\text{SiO}_x$  (Bichler et al. 1994) or carbon (Abbas et al. 2005a) coatings. The density of these coatings reduces the gases flows. But, this deposition cannot be applied directly to PLS due to plasticizers migration towards the surface, which induces a lack of plasma adhesion.

Moreover, during the uptake of water, the starch matrix swells. This phenomenon leads to a partial debonding (Johansson 1997). In a previous study (Bélard et al. 2005) we have shown that a pseudo-multilayer structure, with a starchy core and a biopolyester skin, could be achieved during processing of a PLS/PCL blend. The plasma deposition could be carried out on the surface of such a material, with an expected improved adhesion on the polyester skin.

According to different authors (Schwach et al. 2004a), PLS and biopolyesters are rather incompatible, leading to different morphologies driven by the interfacial energies. This incompatibility can induce a phase separation. This phenomenon has been readily observed for various blends processed by injection moulding, such as blends with polycaprolactone (Bélard et al. 2005) or polyesteramide (Avérous et al. 2000b). This phase separation is generally associated with different phenomena such as encapsulation. In the case of a large gap between the viscosities of the molten components, the less viscous is driven towards the surface to minimize the energetically unfavourable contacts. This behaviour is accentuated with the incompatibility between the components. Such a phenomenon can occur in coextrusion (Southern et al. 1975, Karagiannis et al. 1990) too. Plasticized starch viscosity has been extensively studied. Viscosity variations depend on starch botanical nature, formulation and processing conditions (Martin et al. 2003, Della Valle et al. 1995, Senouci et al. 1988, Padmanabhan et al. 1991). Some authors (Martin et al. 2003, Padmanabhan et al. 1991) have shown that in the molten state, PLS exhibits a thermoplastic-like behaviour, with an Arrhenius dependence on temperature, plasticizers content and mechanical energy.

We have shown in a previous work (Bélard et al. 2005) that phase separation between PCL and PLS, which generally occurs during injection moulding (Bélard et al. 2005, Avérous et al. 2000b), can also be achieved in extrusion. This study is dedicated to the analysis and control of this phenomenon. The polyester surface enrichment is studied as a function of blend and components viscosities during extrusion. The blend viscosity was varied through blend formulation parameters (e.g., botanical nature of starch, plasticizers content, amount and PCL molecular weight, nanofiller incorporation) and processing conditions (e.g., temperature and screw speed). The viscosity was determined during processing through the use of an instrumented die punt (Martin et al. 2003, Della Valle et al. 1995, Senouci et al. 1988, Padmanabhan et al. 1991, Bastioli et al. 1994, Bindzus et al. 2002). The surface enrichment was measured by FTIR-ATR and ESCA analysis.

### III. Experimental

#### III.1. Materials

Two different starches were used in this study. Potato starch, denoted  $S_p$ , was kindly provided by Roquette (France) and contains 80% amylopectin and 20% amylose, with residual protein content less than 0.1% and no lipids. Wheat starch, denoted  $S_w$ , was purchased from Chamtor (France) and contains 74% amylopectin and 26% amylose. According to the supplier, the residual protein and lipid contents are less than 0.2% and 0.7% respectively.

Polycaprolactone (PCL) was obtained from Solvay (United Kingdom) and Aldrich (France). Different molecular weights were used (Table 1). Analyses were performed in THF at 25°C and a flow rate of 1 mL.min<sup>-1</sup>, using a PL Gel Mixed D Shodex column (Japan). The elution volume was monitored by an IR differential refractometer (Waters 410, USA) and a multi-angle laser light scattering detector (MALLS, Wyatt Dawn DSP, USA). Data were analysed using the Millenium software (Waters, USA). Number average molecular weights are expressed in polystyrene equivalents.

Commercial name	Supplier	Average molecular weight (g.mol <sup>-1</sup> )	Polydispersity index	Designation
PCL CAPA 6806	Solvay	83000	1.51	83
PCL CAPA 6430	Solvay	69000	1.35	69
PCL CAPA 6400	Solvay	49000	1.41	49
PCL CAPA 6250	Solvay	37000	1.39	37
PCL	Aldrich	17000	1.37	17

**Table 1: Polycaprolactone number average molecular weights**

A powder of nano-silica (SiO<sub>2</sub>) with a 10 nm diameter and a purity of 99.5% was purchased from Aldrich. It was used as an additive in PCL 37 to increase material viscosity in the molten state.

Glycerol with a purity of 99.5% was purchased from Aldrich and used as received as a non-volatile plasticizer for starch.

## **III.2. Materials preparation**

### **III.2.a. Preparation of plasticized starch**

Both starches are plasticized using the same procedure. Starch is firstly stored in a controlled 50% RH (relative humidity) at 20°C. The required amount of glycerol, calculated with regards to dry starch, is added and blended with starch in a Dito Sama (France) BE5 mixer. The blend is then heated up to 170°C for 45 minutes to allow rapid diffusion of glycerol in starch granules and water evaporation (Avérous et al. 2000a, Martin et al. 2001a). PLS is denoted as follows: S<sub>p</sub>75G25 means that the blend is based on 75 wt% of dry potato starch and 25 wt% of glycerol.

Prior to extrusion, the blend is stored and equilibrated for at least three days at 50% RH at ambient temperature. It is then extruded at 50 rpm in a three-zone single-screw extruder (Scamex-France), heated at 130, 135 and 140°C, respectively. The screw is 220 mm length and the L/D ratio is equal to 11. PLS is pelletized and stored at 50% RH and 20°C, before blending with polyesters.

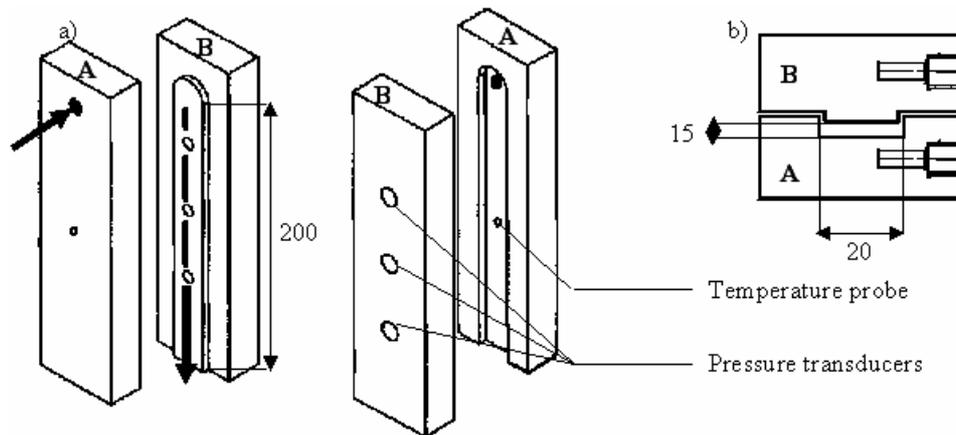
### **III.2.b. Preparation of PCL/silica blends**

To increase the PCL viscosity without changing the average molecular weight of the polyester, composites of PCL 37 and nano-silica powder were prepared by extruding the blend at 70-80°C and 50 rpm. Then, the composites are pelletized.

Three materials were prepared and named 37 1%, 37 3% and 37 5%, which means that PCL 37 has been mixed with 1, 3 and 5 wt% of nano-silica powder, respectively.

### III.2.c. Preparation of plasticized starch and polyesters blends

PLS and PCL pellets are manually mixed and extruded together to obtain homogeneous blend granules. The granules are stored at 50% RH for three days and then extruded with a die punt heated up to 130°C. The die punt consists in two complementary parts. The entrance, perpendicular to the plastic flow in the die, is made through a cylindrical convergent. It is followed by a rectangular flow channel, 200 mm (length)× 20 mm (width)× 15 mm (thickness). To perform in-line rheological measurements, the die is equipped with three pressure transducers and a temperature probe. The extruded ribbons are stored at 50% RH before analyses.



**Figure 1: Schematic view of the die punt; a) 3-D view; b) front view; (●) entrance cylindrical channel; (➔) molten polymer flow; dimensions in mm.**

The blends are denoted as follows:  $S_w75G25/37$  1% 10 means that the blend consists in 10 wt% of PCL 37 containing 1 wt%  $SiO_2$  and 90 wt% of PLS. PLS is based on 75 wt% of dry wheat starch and 25 wt% of glycerol.

### III.3. Experiments

#### III.3.a. PCL and PLS rheological characterisation

The rheological behaviour of the different PCL and PCL/silica blends are analysed at 130°C with two different and complementary rheometers. At higher shear rates, a ROSAND capillary rheometer is used. To perform Bagley's correction, it is equipped with two dies with 1 mm in diameter and 16 or 0.25 mm length, respectively. The die entry angle is equal to 180°. The piston speed ranges between 10 and 300 mm.min<sup>-1</sup> and the pressure drop within the dies is measured for each piston speed. At lower shear rates, cone-plate rheological measurements using an Advanced Rheometric Expansion System (ARES) from TA Instruments are performed. The cone used is 25 mm in diameter and has an angle of 5°. The experiments are carried out in a large range of frequencies, from 0.01 Hz to 15.8 Hz.

The results given by both methods are then combined. Carreau-Yasuda model is used to fit the experimental data according to Equation 1, where  $\eta_0$  is the viscosity at zero shear rate (Pa.s),  $\lambda$  the relaxation time (s),  $\dot{\gamma}$  the shear rate (s<sup>-1</sup>),  $n$  the pseudoplasticity index and  $a$  the Carreau-Yasuda fitting parameter.

$$\eta_{PCL} = \frac{\eta_0}{\left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a\right]^{\frac{1-n}{a}}} \quad (1)$$

PCL viscosity shows a common behaviour with temperature and shear rate dependence. In contrast, PLS exhibits a power-law behaviour (Equation 2) where  $K$  is the consistency (Pa.s <sup>$n$</sup> ),  $\dot{\gamma}$  the shear rate (s<sup>-1</sup>) and  $n$  the pseudoplasticity index.

$$\eta_{PLS} = K(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (2)$$

The consistency  $K$  for wheat starch is calculated using Equation 3, given by Martin et al. (2003).  $K_0$  is the consistency (Pa.s <sup>$n$</sup> ),  $T$  the temperature (K),  $E/R$  the reduced flow activation energy (K),  $MC$  the moisture content,  $GC$  the glycerol content, and  $SME$  the specific mechanical energy (kWh.t<sup>-1</sup>).

$$K = K_0 \times \exp\left[\frac{E}{RT} - \alpha MC - \alpha' GC - \beta SME\right] \quad (3)$$

In the case of potato starch, the consistency  $K$  was calculated using Equation 4, given by Della Valle et al. (1995).

$$K = K_0 \times \exp \left[ \frac{E}{RT} - \alpha MC - \beta SME \right] \quad (4)$$

The viscosity of PLS is also depending on the intensity of the mechanical treatment.

During extrusion, the screw torque is monitored to determine the specific mechanical energy in kWh.t<sup>-1</sup>, using Equation 5, where C is the screw torque (N.m), N the screw speed (rpm) and Q<sub>m</sub> the mass flow rate (kg.s<sup>-1</sup>).

$$SME = \frac{2\pi}{3600} \times \frac{C \times N}{60 \times Q_m} \quad (5)$$

### III.3.b. Materials rheological characterisation during extrusion

During the processing, for each selected screw speed, the mass flow rate and the pressure drop in the die punt are determined, as well as the screw torque. At least four determinations are carried out for each screw speed. Data are analysed according to the classical die punt rheometry procedures to derive the apparent shear rate and the wall shear stress according to Equations 6 and 7, respectively. Q<sub>m</sub> is the mass flow rate (kg.s<sup>-1</sup>), ρ the melt density (kg.m<sup>-3</sup>), linearly computed from starch density (1250 kg.m<sup>-3</sup>) and PCL density (1100 kg.m<sup>-3</sup>), W the width of the die punt (m), h its height (m) and ΔP/ΔL the pressure gradient in the die punt (Pa.m<sup>-1</sup>).

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6Q_m}{\rho W h^2} \quad (6)$$

$$\tau_w = \frac{h}{2} \frac{1}{1 + \frac{h}{W}} \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad (7)$$

The Rabinowitsch correction is then performed to determine the true shear rate using Equation 8.

$$\dot{\gamma}_r = \frac{2n+1}{3n} \dot{\gamma}_a \quad (8)$$

The apparent viscosity of the blend is determined using Equation 9, where η<sub>b</sub> is the apparent viscosity of the blend (Pa.s), τ<sub>w</sub> the shear stress (Pa) and  $\dot{\gamma}_r$  the true shear rate (s<sup>-1</sup>).

$$\eta_b = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_r} \quad (9)$$

Knowing the shear rate during extrusion, the viscosity of both components is determined using Equations 2, 3, 4 and 5.

The log-additive mixing rule is used to predict a theoretical value for the blend viscosity according to Equation 10, where  $\Phi$  and  $\eta$  are respectively the volume fraction and the viscosity of PCL and PLS (Utracki 1983).

$$\log \eta_b = \Phi_{PCL} \log \eta_{PCL} + \Phi_{PLS} \log \eta_{PLS} \quad (10)$$

The deviation with respect to the value calculated by Equation 10 is computed using Equation 11 (Zhao et al. 2002), where  $\eta_{add}$  is the viscosity predicted by the log-additive mixing rule and  $\eta_{exp}$  is the blend viscosity calculated through Equation 9.

$$dev = \frac{\eta_{add} - \eta_{exp}}{\eta_{exp}} \times 100 \quad (11)$$

### III.3.c. Surface characterization by ESCA and FTIR-ATR

The Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) is performed using an ESCALAB 250 (Thermo Electron-France) equipped with an Al  $K_{\alpha}$  X-Ray source. High resolution spectra with a step of 0.1 eV are taken in the C1s and O1s regions. Extruded ribbons are analysed as obtained. PLS and PCL reference samples are compression-moulded during two minutes at 120°C, under 20 MPa.

Fourier Transformed Infrared Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) is performed using a spectrometer Nicolet Impact 410 and a Spectratech Thunderdome equipped with a germanium crystal. For each extruded ribbon, three surface analyses are performed, by taking 64 scans each time with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . The samples are cut to determine the core composition. Data are analysed using the OMNIC software (Thermo Electron-France). Areas under the peaks at 1730  $\text{cm}^{-1}$ , (PCL carbonyl group) and at 1078  $\text{cm}^{-1}$ , (PLS C-O-H groups) are both determined at the sample surface and in the core. They are named  $A_{surf\ 1730}$ ,  $A_{surf\ 1078}$ ,  $A_{core\ 1730}$  and  $A_{core\ 1078}$ , respectively. The surface enrichment factor (SEF) in polyester is obtained using Equation 12.

$$SEF = \frac{A_{surf\ 1730} / A_{surf\ 1078}}{A_{core\ 1730} / A_{core\ 1078}} \quad (12)$$

In addition, pellets obtained at the exit of the extruder (prior to the die) are analysed with the same protocol. The surface of the die punt print, obtained by opening the die after rapid cooling and careful removal, is also studied. An analysis is carried out each centimetre along the print. Surface analyses are so carried out before, inside, and at the exit of the die.

## IV. Results and discussion

### IV.1. Rheological behaviour of PLS and PCL

The rheology behaviour of each component of the blend was first studied through capillary and cone-plate measurements. As shown in Table 2, by varying the PCL molecular weights, we obtained different viscosity levels and different Carreau-Yasuda parameters.

PCL materials	Viscosity at zero shear rate $\eta_0$ (Pa.s)	Relaxation time $\tau$ (s)	Pseudoplasticity index n	Carreau-Yasuda fitting parameter a
17	4.9	n.d.	n.d.	n.d.
37	104.5	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.66	1.3
37 1%	111.3	$2.1 \cdot 10^{-3}$	0.57	1.1
37 3%	126.3	$2.1 \cdot 10^{-3}$	0.56	1.2
37 5%	147	n.d.	n.d.	n.d.
49	218.8	$3 \cdot 10^{-3}$	0.5	0.9
69	509	$3.7 \cdot 10^{-3}$	0.38	1.1
83	2210	$11 \cdot 10^{-3}$	0.34	0.5

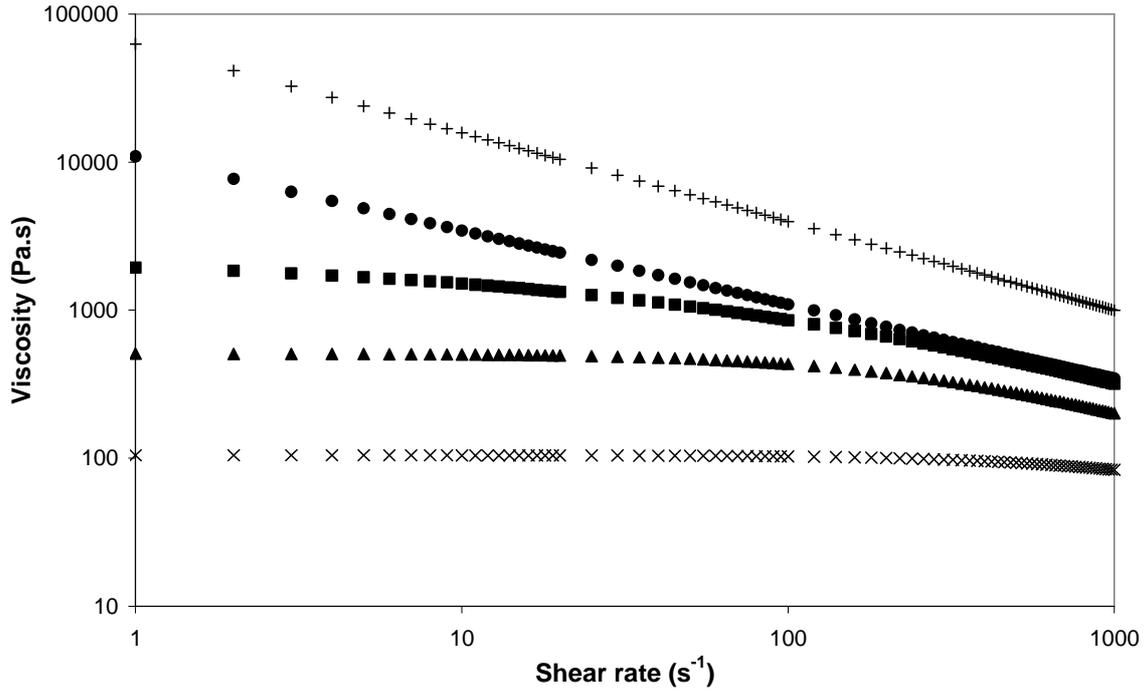
**Table 2: Carreau-Yasuda parameters for several molecular weights of polycaprolactone at 130°C; n.d. = not determined**

At zero shear rate, the samples cover a wide viscosity range with different orders of magnitude, from 4.9 Pa.s for PCL 17 to 2210 Pa.s for PCL 83. As expected, the different parameters exhibit a dependence on the PCL molecular weight. In opposition to the evolution

of the pseudoplasticity index, Table 2 shows an increase of the viscosity at zero shear rate and the relaxation time with the molecular weight.

Assuming that the variation of the viscosity at zero shear rate is linearly dependent, we can determine an apparent and equivalent molecular weight for the silica/PCL blends, i.e. the PCL with a given molecular weight which would have similar viscosity at zero shear rate than the composite. 37.1%, 37.3% and 37.5% are equivalent to a PCL having a molecular weight of 40,000 g.mol<sup>-1</sup>, 41,400 g.mol<sup>-1</sup> and 43,100 g.mol<sup>-1</sup>, respectively.

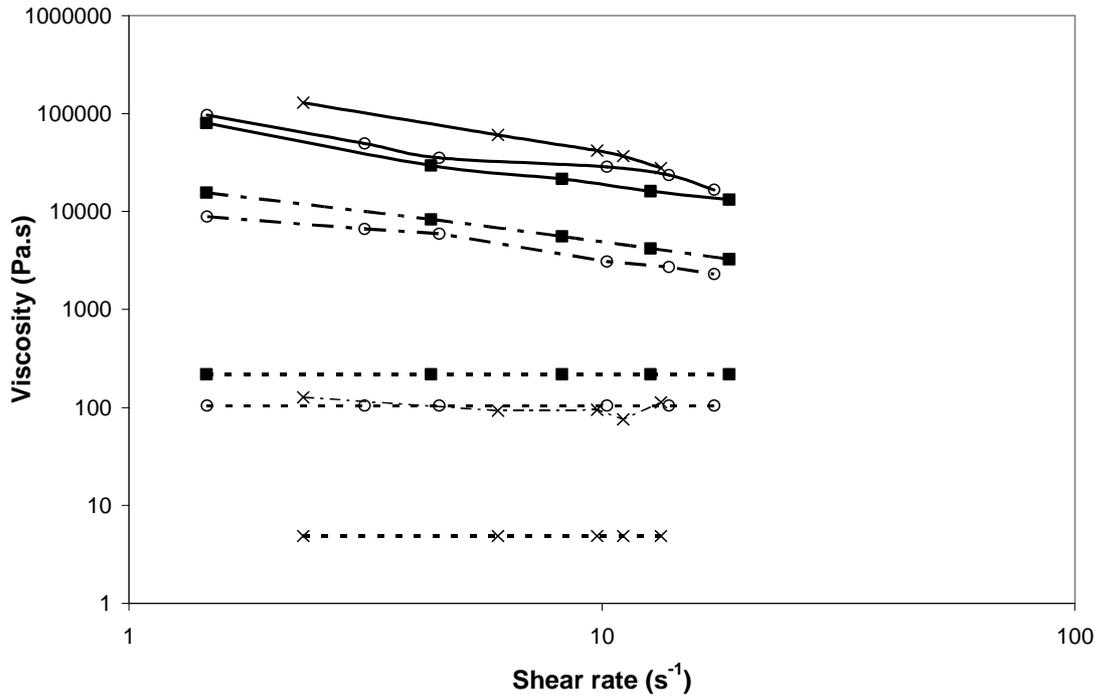
Figure 2 shows the evolution of the viscosity according to the shear rate of each component. PLS and PCL viscosities are determined from Equations 1 and 2. The viscosity of starches are calculated at given SME (250 kWh.t<sup>-1</sup>) and temperature (130°C), with 25 wt% of glycerol and 10 wt% of water. For these conditions, the starches viscosities are higher than the polyesters ones. Potato starch is twice as viscous as wheat starch, the difference being attributed to the higher amylopectin content and to the polysaccharides molecular weights (Della Valle et al. 1995). In the range of the analysed shear rates, starches exhibit a viscosity at least three times higher than the polycaprolactones (e.g., S<sub>w</sub>75G25 and 83 at 1000 s<sup>-1</sup>). However for lower shear rates, the difference between both materials is more important, at least six times higher for wheat PLS compared to the highest PCL molecular weight. Knowing the rheological behaviour of each component, the blend behaviour is determined with the instrumented die, in-line.



**Figure 2: Viscosity of PLS and PCL as a function of shear rate at 130°C. SME = 250 kWh.t-1. (+) S<sub>p</sub>75G25; (•) S<sub>w</sub>75G25; (■) 83; (▲) 69; (×) 37.**

## IV.2. Rheological behaviour of blends

Blend viscosity is determined according to Equation 9, at a shear rate  $\dot{\gamma}_{blend}$  determined through Equation 8, assuming that the blend behaves like one homogenous phase. Each component viscosity is then determined using Equations 1 and 2 at shear rates  $\dot{\gamma}_{PCL}$  and  $\dot{\gamma}_{PLS}$ . We assume that  $\dot{\gamma}_{blend} = \dot{\gamma}_{PCL} = \dot{\gamma}_{PLS}$ . Figure 3 shows the evolution of the blend and components viscosities during processing, as a function of shear rate.



**Figure 3: Viscosity as a function of shear rate of starch (—), PCL (---) and blend (- · -) for three different formulations: (■)  $S_w75G25/49$  10; (o)  $S_w75G25/37$  10; (×)  $S_w75G25/17$  10**

Regarding the components, two different behaviours are obtained:

- (i) PCL viscosity during processing remains constant. In the range of the extrusion shear rates, below  $50 \text{ s}^{-1}$ , the three tested polyesters are on their Newtonian plateau.
- (ii) PLS viscosity on the other hand decreases monotonously, following a power-law evolution (Equation 2). On agreement with the data of the literature, PLS does not present a visible Newtonian plateau even at the lowest shear rates.

The blends exhibit an intermediate behaviour, according to their composition. For instance,  $S_w75G25/17$  10 viscosity remains constant throughout the available range of shear rates; whereas in the case of  $S_w75G25/49$  10 and  $S_w75G25/37$  10 viscosities decrease like starch viscosity.

Different blend rheological behaviours are obtained. A criterion to monitor these variations is the ratio between viscosities calculated at  $2 \text{ s}^{-1}$  and  $20 \text{ s}^{-1}$ . This ratio has been calculated for the blends and the corresponding components and is presented on Figure 4. Both components, PCL and PLS, show a constant viscosity ratio whatever the blend formulation. This ratio is equal to 1 in the case of the polyesters which are on their Newtonian plateau (Figure 2). In PLS case, the ratio is higher, equal to around 6.5. In the range of the

studied shear rates, PLS is more shear-rate dependent than PCL. Besides, the specific mechanical energy also varies during extrusion, increasing by at least a factor 2 when the screw speed is increased of one order of magnitude, from 10 rpm to 100 rpm. The combination of both factors (higher shear-rate dependence and SME increase) explains the higher viscosity variation for PLS.

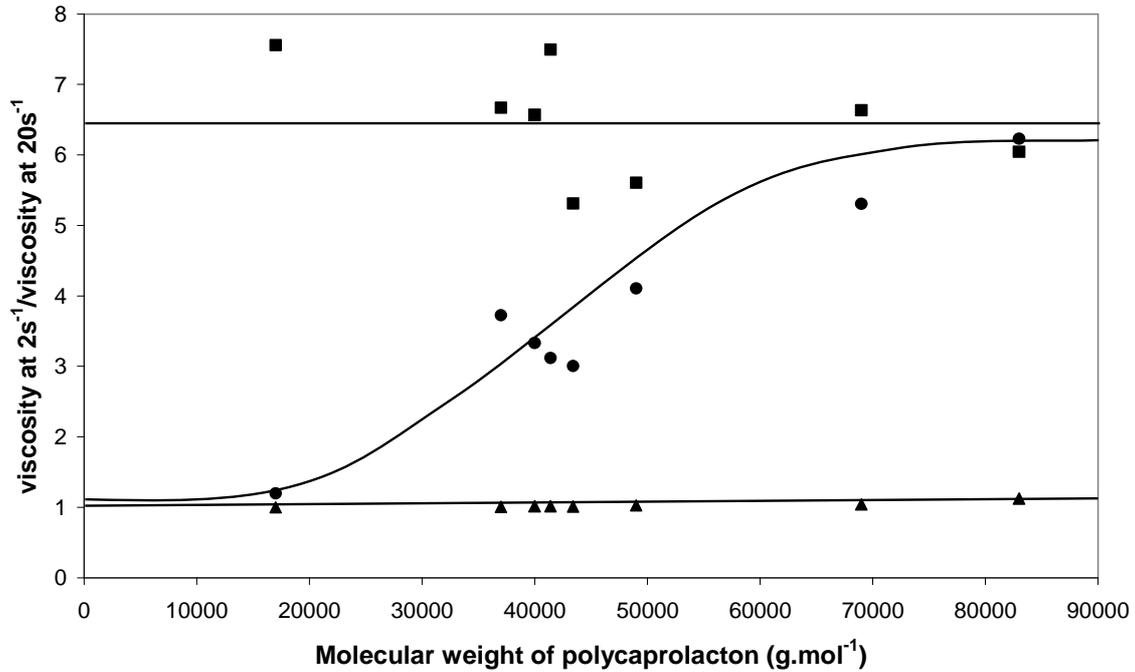


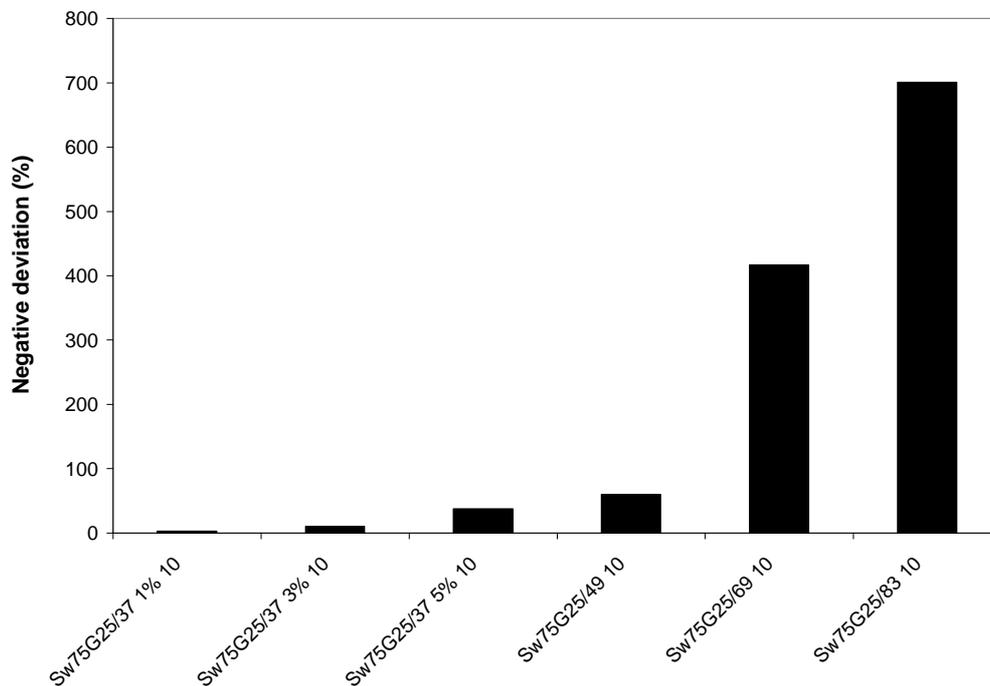
Figure 4: Ratios between the viscosity at 2 s<sup>-1</sup> and the viscosity at 20 s<sup>-1</sup> as a function of PCL molecular weight for (■) PLS matrix; (▲) PCL dispersed phase; (●) blend apparent viscosity

Depending on the PCL molecular weight, three main regions can be distinguished.

- (i) At high PCL molecular weight, higher than 70,000 g.mol<sup>-1</sup>, the blend behaves like plasticized starch.
- (ii) On the opposite, at low molecular weights, lower than 30,000 g.mol<sup>-1</sup>, the ratios reach the values obtained with neat PCL, i.e. 1.
- (iii) For intermediate values, the blends show a transitional behaviour between both limits, with ratios decreasing with decreasing molecular weights of PCL.

The blend rheological behaviour varies between the behaviour of both components, PLS and PCL. In the range of shear rate encountered during the extrusion process and for the studied formulations, PCL molecular weight drives the behaviour of the blends.

The deviation with respect to the log-additive mixing rule was calculated for some blends, according to Equations 9 and 10. Figure 5 shows that these deviations which are negative, increases as the blend exhibits a more pronounced “starch-type” rheological behaviour. According to Figure 4,  $S_w75G25/37$  1% 10,  $S_w75G25/37$  % 10,  $S_w75G25/37$  5% 10 and  $S_w75G25/49$  10 are in the transitional zone whereas  $S_w75G25/69$  10 and  $S_w75G25/83$  10 behave like PLS. In general, negative deviation is increased for immiscible blends (Zhao et al. 2002). The less compatible blends are those based on the highest polyester molecular weights.



**Figure 5: Negative deviation with respect to the log-additive mixing rule of viscosity for some PLS/PCL blends**

As seen on Figures 3 and 4, the blend exhibits different rheological behaviours depending on PCL molecular weights. The viscosities were calculated assuming that the system was homogeneous at a macroscopic scale and are so apparent viscosities. However the variations observed could be due to evolutions in materials morphology. This is investigated by surface analysis.

### IV.3. Surface enrichment of the extruded ribbons

The surfaces of the extruded ribbons were studied by FTIR-ATR (depth of analysis, 1000 nm) and ESCA (depth of analysis, 10 nm) to evaluate the surface enrichment.

ESCA is best suited for extreme surface analysis. Figure 6 shows the results obtained with two different formulations,  $S_w75G25/83$  10 and  $S_w75G25/37$  10. The samples exhibit various rheological behaviours.  $S_w75G25/83$  10 behaves like PLS, whereas  $S_w75G25/37$  10 presents a “PCL-type” rheological behaviour.

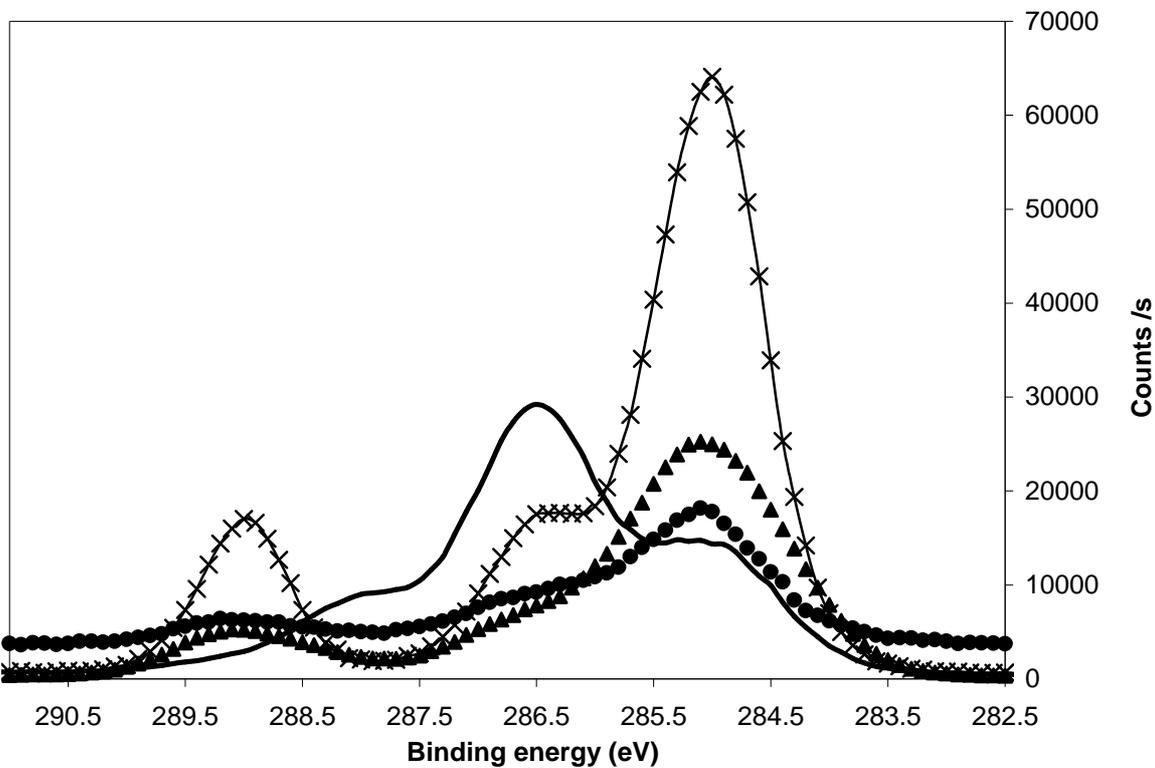


Figure 6: C1s ESCA spectra for (—)  $S_w75G25$ , (×) polycaprolactone, (▲)  $S_w75G25/37$  10 and (●)  $S_w75G25/83$  10

In theory, the C1s spectrum of PCL should present three distinct peaks, due to its molecular structure. Three different carbons can be differentiated by comparing their atomic neighbourhood. The first peak is due to the four C-C bonds and can be seen at around 285 eV. The second one at around 286.5 eV is the consequence of the presence of a C-O bond. Finally, the presence of a single O-C=O bond within a monomer unit leads to a peak at 289 eV. The three identified peaks should have a ratio of 4/1/1 for respectively C-C, C-O, O-C=O

bonds. As expected, PCL exhibits these three peaks, but with a slightly different ratio, being equal to 4.7/1.2/1.

In the case of PLS, the C1s spectrum should be based on only two peaks, as the monomer unit of amylose and amylopectin is composed of only five C-O bonds and one O-C-O bond. Addition of glycerol does not add any other peak, this plasticizer having three C-O bonds. Compared to pure starch, only the ratio C-O/O-C-O is modified for PLS. However, this spectrum is composed of three distinct peaks (one peak at 285 eV, one at 286.5 eV and the last one at 288 eV). Both last peaks are as expected due to the C-O and O-C-O starch bonds. The lowest energy peak is attributed in the bibliography to the presence of proteins and other contaminants (Rindlav-Westling et al. 2003), which are mainly present at the surface and disturb the analysis. Some authors have also attributed this peak to the crystallinity of native starch granules (Hatta et al. 2003).

Both blends have the same C1s spectrum, except the order of magnitude. Both spectra are based on three distinct peaks, at 285, 286.5 and 289 eV. For these peaks, the ratios are equal to 5.1/1.5/1 and 5.7/1.8/1. The ratios and the position of the peaks are similar to those obtained for PCL. The surface of the extruded ribbons is mainly composed of PCL whatever the molecular weight, at least at the depth of analysis available in ESCA. This phenomenon is in agreement with a phase separation, which leads to a surface enrichment of the blend in polyester. This segregation is linked to a low compatibility and to the viscosity difference during the process between both phases. Such a phenomenon has been reported (Bélaré et al. 2005, Avérous et al. 2000b) during injection moulding where we can show a migration of PCL toward the cold mould surface during the part cooling and encapsulation of the starchy phase.

FTIR-ATR, with an analysis depth of roughly 1  $\mu\text{m}$ , was performed in complement of ESCA to evaluate the thickness of the polyester layer obtained after extrusion. Figure 7 presents the results obtained on reference samples and on two different blends at 1730  $\text{cm}^{-1}$  (PCL C=O bond). Figure 7 shows that the blends exhibit a structure which depends on the PCL molecular weight.  $S_w75G25/37$  10 has a rich PCL surface whereas PCL concentration is low in the ribbon core. No specific difference can be seen with  $S_w75G25/83$  10. Contrary to what has been observed with ESCA, another behaviour is obtained, which is related to the PCL molecular weight. At the ATR scale level, on a one hand, we can conclude that  $S_w75G25/83$  10 presents a negligible surface enrichment in PCL. On the other hand,  $S_w75G25/37$  10 presents an important phase separation between the core and the skin. It appears that PCL molecular weight acts a non-negligible role in the surface enrichment. With

a high molecular weight, phase separation only lightly occurs. A blend based on a less viscous polyester is almost totally phase-separated, even if the major component, plasticized starch, is highly viscous.

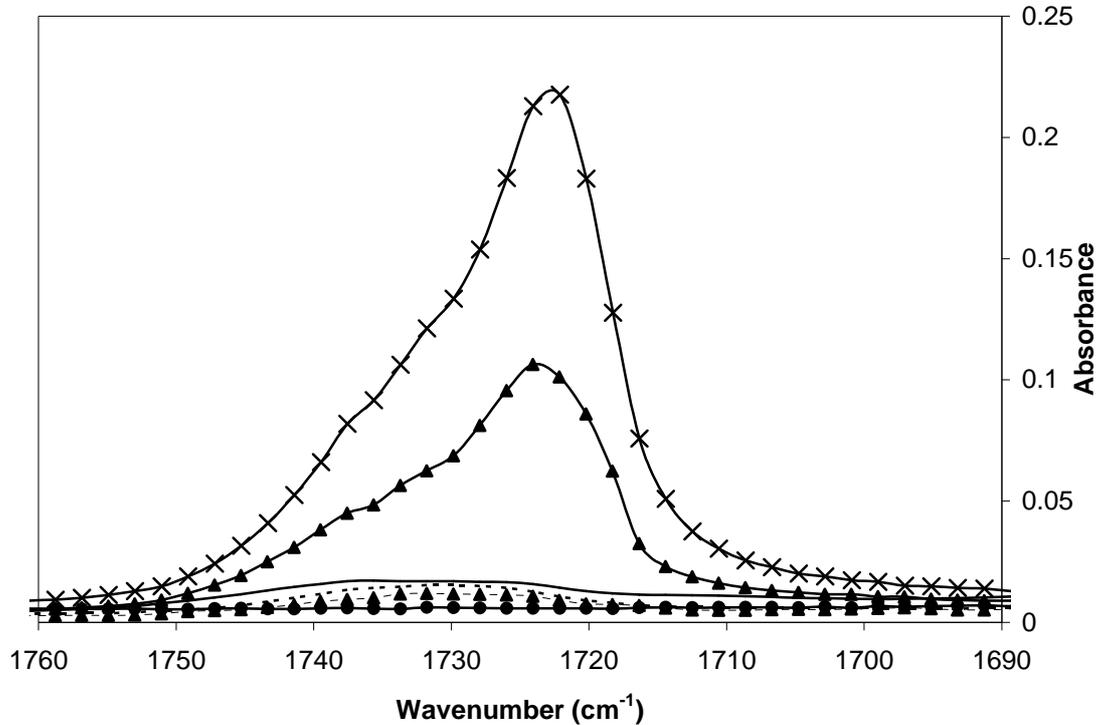


Figure 7: FTIR-ATR spectra of (◆) S<sub>w</sub>75G25, (×) polycaprolactone, (○) S<sub>w</sub>75G25/83 10, (▲) S<sub>w</sub>75G25/37 10 at the surface (—) and in the middle (---) of the sample, at 1730 cm<sup>-1</sup>

To summarize, PCL molecular weight drives the segregation phenomena. Processing conditions can also influence the material viscosity and then play a role on the phase separation phenomenon.

#### IV.4. Influence of processing conditions on surface enrichment

To evaluate the effect of processing conditions at 130°C, the screw speed was varied from 10 to 100 rpm to obtain a significant shear rate range. The surface enrichment was studied as a function of this speed.

Figure 8 shows the evolution of the surface enrichment factor for three different blends, as a function of shear rate. The blends presented illustrate the different behaviours

observed for the various tested blends. The surface enrichment exhibits a dependence on the processing conditions.

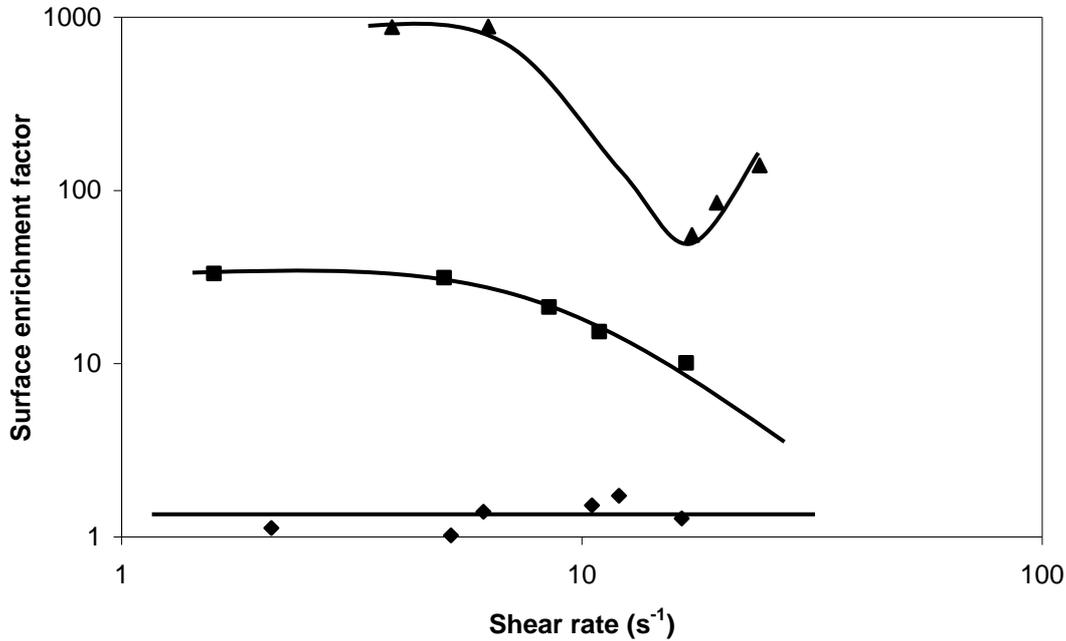


Figure 8: Surface enrichment factor as a function of shear rate for (■)  $S_w75G25/37$  1% 10, (▲)  $S_w82G18/37$  10 and (◆)  $S_w75G25/69$  10

Three kinds of behaviour can be distinguished from Figure 8.

(i) At intermediate molecular weights, the surface enrichment is directly correlated to the shear rate ( $S_w75G25/37$  1% 10). The highest shear rates induce the lowest surface enrichment. High shear rates are obtained with high screw speeds and then low residence time inside the die punt. For these blends, the residence time has to be taken into account because the phase separation occurs but with a given kinetic. It can be stated that the macromolecules mobility from the dispersed phase is not high enough to generate a pronounced phase separation within the relatively short die length and corresponding residence time.

(ii) At molecular weights lower than  $37,000 \text{ g.mol}^{-1}$ , the ribbons present a skin richer than the core. Contrary to the previous case, this enrichment does not seem to be correlated with the shear rate. The surface enrichment factors are higher than previously encountered, with values higher than 100. The phenomenon occurs without relation with the residence time. The viscosity of the dispersed phase is

low enough to allow the PCL to quickly migrate towards the surface, whatever the viscosity of the matrix. The use of more viscous starchy phase, with e.g., potato starch or a lower amount of glycerol, does not lead to a significant change in the material structure.

(iii) At the highest molecular weights (PCL 69 and 83), the ribbons exhibit no significant surface enrichment in the range of studied shear rates. Whatever the formulation or the chosen processing conditions, the surface enrichment factor is lower than 2, meaning the enrichment is low. In opposition to low molecular weights, PCL does not remain enough mobile to allow the migration towards the walls of the die punt, even at high residence times.

To summarize, phase separation, varying in surface enrichment amplitude, takes place during extrusion, according to the PCL molecular weight and the processing conditions.

#### IV.5. Flow analysis inside the die

Phase separation may occur inside the extruder or the die. To localize the beginning of the phenomenon, die punt prints were analyzed by FTIR-ATR. Figure 9 shows some results, with an initial position taken about 1 cm from the entrance in the die.

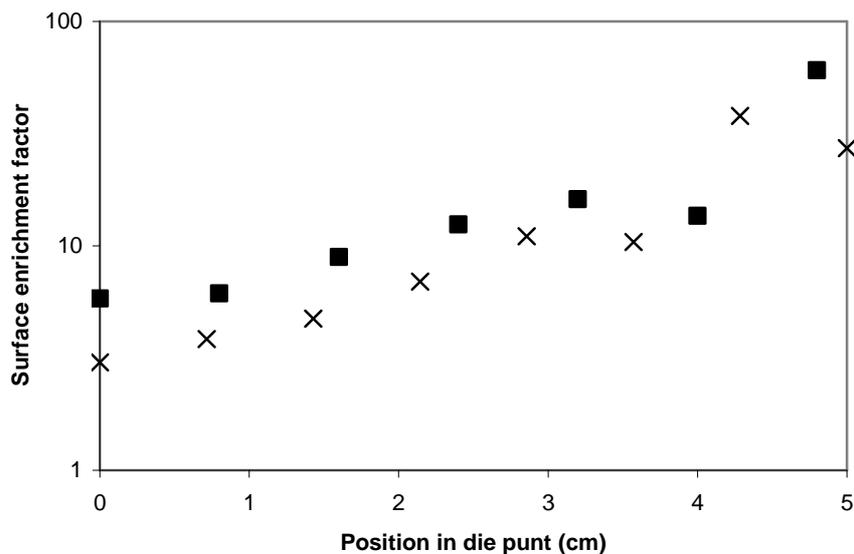
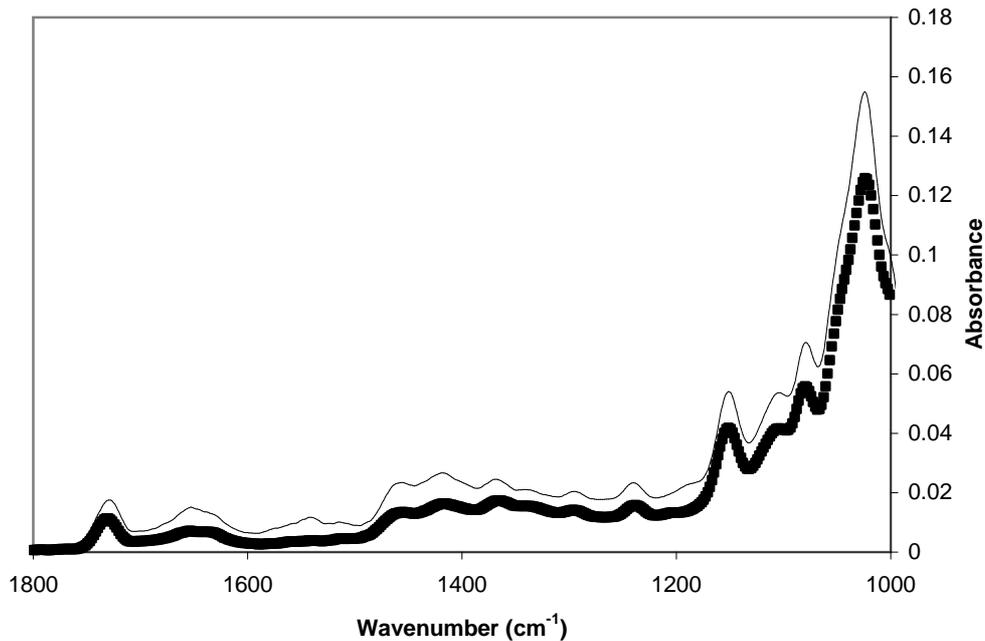


Figure 9: Surface enrichment factor as a function of the location along the die punt for  $S_w75G25/371\%$  10 at a screw speed of (■) 10 rpm and (×) 100 rpm

In the first centimetres of the die punt, the surface enrichment increases significantly. The level of enrichment varies with the screw speed as seen previously, i.e. the higher the screw speed, the lower the residence time is and the lower the surface enrichment is. Moreover the flow is already and partially phase-separated at the entrance of the die punt. To localise more precisely the beginning of this phenomenon, FTIR-ATR analyses were performed on the surface and in the core of  $S_w75G25/37$  1% 10 at the exit of the extruder, before the die entrance. Figure 10 shows the corresponding spectrum. No significant difference can be seen between the surface and the core of the blend before the entrance in the die. The phase separation does not occur before the die punt. It can be assumed from these analyses that the phenomenon begins at the entrance point of the die punt, in the cylindrical channel. The shear rate increases drastically at this point, diminishing the viscosities of both phases and increasing PCL chains mobility.



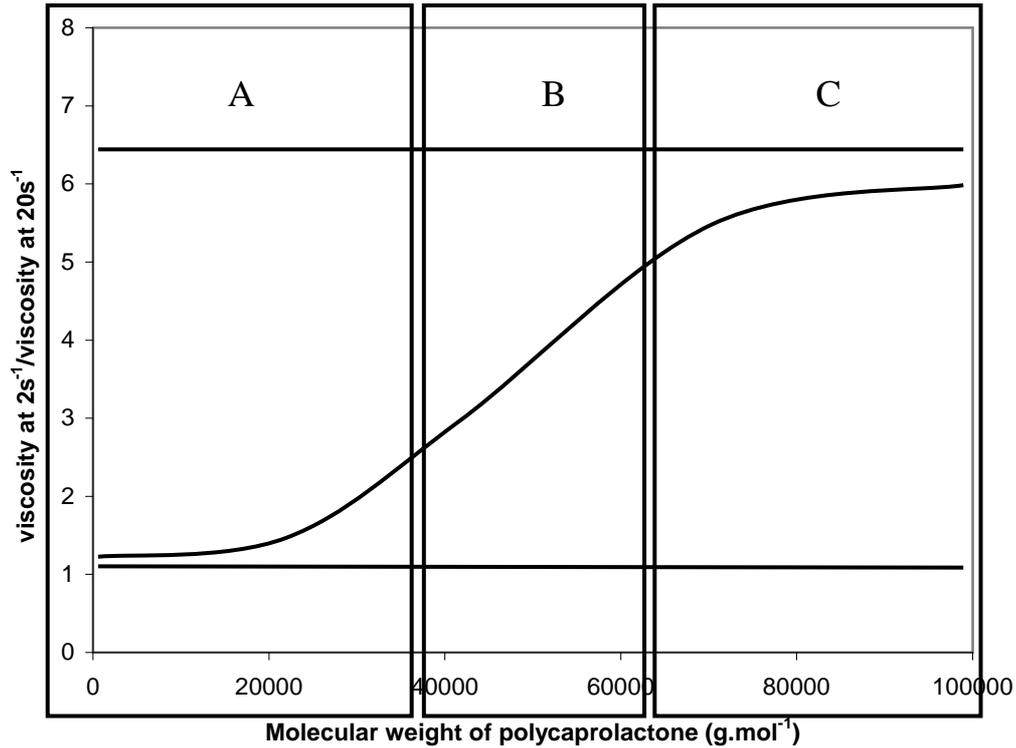
**Figure 10: Absorbance as a function of wavenumber for (■) the core and (-) the surface of  $S_w75G25/37$  1% 10 prior to the entrance of the die punt**

Two zones of phase separation can be distinguished. The surface is first brutally enriched in PCL at the entrance of the die punt. Then, the phase separation is enhanced inside the die punt at a given kinetic which is mainly driven by the PCL molecular weight and the thermo-mechanical conditions.

## IV.6. Correlation between the blend rheological behaviour and the PCL surface enrichment

In this study, encapsulation phenomena cannot be fully attributed to the difference of viscosity between both phases. Depending on the shear rate, the same viscosity gap could be obtained for two different blends and the corresponding surfaces are differently enriched. For example,  $S_w75G25/37$  10 and  $S_w75G25/69$  10 present the same viscosity gap between PLS and PCL phase but the blends have a significant difference in surface enrichment. However, Figure 11 shows that a correlation can be established between the rheological behaviour and the surface enrichment. Different behaviours can be highlighted.

- (i) The zone C shows the highest PCL molecular weight. In this region the surface enrichment is low: the viscosity of PCL is too high to allow phase separation. The blend rheological behaviour is “starch-type”. Then, the apparent blend viscosity is highly dependent on the shear rate.
- (ii) In zone A, PCL has a molecular weight lower than  $37,000 \text{ g.mol}^{-1}$ . The blend has a PCL-type rheological behaviour. The viscosity becomes independent on the shear rate. The surface enrichment is important and not correlated to the shear rate. PCL viscosity is low and the phase separation occurs rapidly with no correlation with the residence time inside the die.
- (iii) In zone B, the polyester mobility is high enough to allow phase separation but the phenomenon is dependent on both the molecular weight and the shear rate. The higher the molecular weight and the shear rate are, the lower the surface enrichment is. The surface enrichment remains however less important than the one encountered in zone A. Blend rheological behaviour is intermediate between the rheological behaviour of both components.



**Figure 11: Correlation between the rheological behaviour of blend, starch and polycaprolactone and the surface enrichment factor as a function of the molecular weight of polycaprolactone**

In all three zones, the phase separation and the encapsulation phenomenon is not affected by PLS viscosity, (e.g., by varying the amount of plasticizer or using another type of starch).

The correlation allows determining a predictive factor regarding the type of surface enrichment. Knowing the blend rheological behaviour, it is possible to determine whether phase separation will occur or not, and at which scale in terms of surface enrichment factor.

## V. Conclusion

Phase separation and encapsulation phenomenon occurring during the extrusion through a die punt of PLS/PCL blends have been studied. Rheological measurements performed with an instrumented die at the exit of a mono-extruder have shown that according

to the PCL molecular weight, the viscosity of the blend present different shear-rate dependences. Blends behaviour switches from a starch-type behaviour (high PCL molecular weights) to a PCL-type behaviour (lower molecular weights).

The change in rheological behaviour has been correlated to the intensity of the surface enrichment in polyester, evaluated through ESCA and FTIR-ATR analyses. For high molecular weights of PCL, the surface is poorly enriched in polyester, contrary to the lower molecular weights of PCL. Between these two limits, the surface enrichment is dependent on the residence time inside the die. The higher the residence time, the higher the surface enrichment factor is.

In the range of shear rates available, the factor governing the changes in rheological and surface enrichment behaviours is the molecular weight, and so the viscosity of the dispersed phase. As the shear rate is lower than  $50 \text{ s}^{-1}$ , the starch matrix remains highly viscous and tends to limit the motion of the PCL macromolecules. The phase separation is then linked to the mobility of the dispersed phase.

Formation of pseudo-multilayer structures may impact directly the way of starch-based blends analysis, as a difference in composition between the core and the surface of a sample can lead to difference in structure and macroscopic properties. Properties such as e.g., biodegradability kinetic, permeability or mechanical properties should be influenced by the sample morphology.

The multilayer structure could be used to support the plasma coating adhesion. The surface enriched in polyester should prevent the coating debonding and allow the material to preserve its properties in high relative humidity environments. Investigations on plasma coatings deposited on extruded PCL/PLS blends are currently underway.

# Approche numérique de l'écoulement amidon plastifié/PCL

Les phénomènes de séparation de phase au cours d'un procédé de mise en œuvre sont généralement associés à la différence de viscosité entre les deux composants. Dans le cas d'un mélange amidon plastifié/PCL au cours d'un procédé d'extrusion dans une filière à profilé plat, la différence de viscosité calculée selon l'approche macroscopique développée dans la publication n°2 n'est pourtant pas corrélée à l'intensité de l'enrichissement de surface. Plusieurs hypothèses ont été effectuées afin d'accéder aux différentes viscosités calculées dans cette étude. Nous avons notamment supposé que la vitesse de cisaillement était uniformément répartie dans l'épaisseur de la filière, bien que dans le cas d'un écoulement multicouche laminaire, un gradient de vitesse de cisaillement s'établisse dans l'épaisseur, ce qui implique la formation de champs de viscosité. D'autre part, cette analyse macroscopique ne permet pas d'observer les phénomènes visqueux se déroulant spécifiquement à l'interface entre les deux couches de matériau. Le développement d'un modèle de simulation numérique pourrait permettre une analyse microscopique du système. Une première approche a été développée dans ce sens.

## I. Ecoulement général

La viscosité de l'amidon plastifié  $\eta_a$  (en Pa.s) peut s'exprimer par une loi puissance :

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n_a - 1} \quad (1)$$

où  $K$  est la consistance (en Pa.s<sup>n</sup>),  $\dot{\gamma}$  la vitesse de cisaillement (en s<sup>-1</sup>) et  $n_a$  l'indice de pseudoplasticité de l'amidon plastifié.

La viscosité du PCL  $\eta_{PCL}$  peut être évaluée par une loi de Carreau-Yasuda :

$$\eta_{PCL} = \frac{\eta_0}{(1 + (\chi\dot{\gamma})^a)^{\frac{1-n_{PCL}}{a}}} \quad (2)$$

où  $\eta_0$  est la viscosité à cisaillement nul (en Pa.s),  $\chi$  le temps de relaxation (en s),  $n_{PCL}$  l'indice de pseudoplasticité du PCL et  $a$  le paramètre d'ajustement de Carreau-Yasuda.

La modélisation mathématique doit permettre de déterminer la vitesse de cisaillement, les autres paramètres étant déterminés par ailleurs sur les matériaux purs (cf publication n°2). Pour déterminer  $\dot{\gamma}$ , considérons un écoulement laminaire multicouche unidirectionnel selon l'axe  $x$ , composé d'un cœur amidon plastifié enrobé par deux couches de PCL d'une épaisseur  $E_p$ , dans une filière de longueur  $L$  et de hauteur  $H$  (Figure 12).

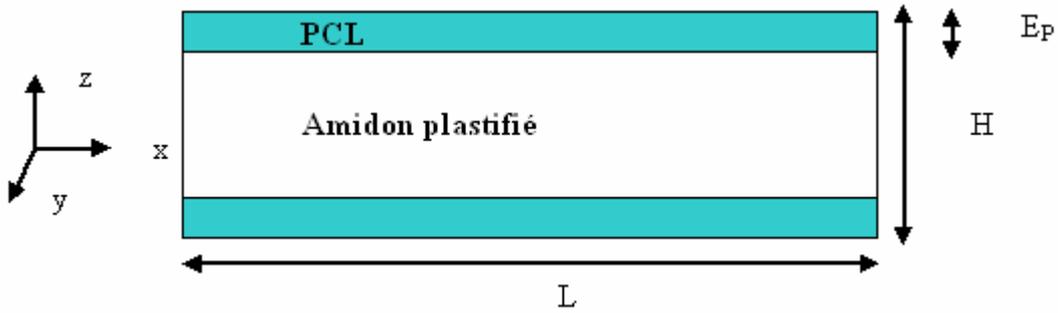


Figure 12: Schéma de l'écoulement sandwich utilisé pour la modélisation numérique

L'écoulement est symétrique par rapport à l'axe  $x$  ce qui permet de considérer l'écoulement uniquement pour  $z$  positif, en plaçant l'origine de l'axe  $z$  à mi hauteur :  $z \in \left[-\frac{H}{2}; \frac{H}{2}\right]$ .

L'équation de conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{\nabla} P + \rho \vec{g} + \vec{\nabla} \tau \quad (3)$$

En négligeant les forces de gravité, l'équation (1) se réduit à :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \tau \quad (4)$$

En considérant un écoulement incompressible unidirectionnel suivant  $x$  en régime permanent, et en négligeant les effets de bord, le vecteur vitesse devient donc :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x(z) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

On en déduit le tenseur des vitesses de cisaillement :

$$[\dot{\epsilon}] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \frac{dv}{dz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} \frac{dv}{dz} & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{\dot{\gamma}}{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Le tenseur des contraintes est déterminé, en négligeant la viscosité volumique, par l'équation :

$$[\tau] = 2\eta[\dot{\epsilon}]$$

Dans notre cas, ce tenseur s'écrit donc :

$$[\tau] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \eta \frac{dv}{dz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \eta \frac{dv}{dz} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Selon respectivement les axes x, y et z, l'équation (2) s'écrit :

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{d\tau_{xz}}{dz} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

Les équations (4) et (5) montrent que la pression ne dépend ni de y ni de z et donc le vecteur pression s'écrit :

$$\vec{P} = \begin{pmatrix} P(x) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

L'équation (3) peut se réécrire :

$$\frac{d\tau_{xz}}{dz} = -\frac{dP}{dx} \quad (8)$$

ce qui n'est possible que si  $\frac{d\tau_{xz}}{dz} = -\frac{dP}{dx} = c_1$  où  $c_1$  est une constante.

En intégrant, on obtient  $P = c_1 x + c_2$ .

Les conditions limites pour la pression sont les suivantes :

- en  $x=0$ ,  $P=P_e$  où  $P_e$  est la pression d'entrée dans la filière. On en déduit  $c_2 = P_e$ .
- en  $x=L$ ,  $P=0$  et donc  $c_1 = -\frac{P_e}{L}$

Par conséquent,  $P = P_e \left(1 - \frac{x}{L}\right)$ . En reprenant l'équation (8), on obtient :

$$\frac{d\tau_{xz}}{dz} = \frac{P_e}{L}$$

L'intégration conduit à :

$$\tau_{xz} = \frac{P_e}{L} z + c_3 \quad (9)$$

## II. Viscosité de l'amidon

Plaçons-nous dans la couche amidon de l'écoulement. L'écoulement est symétrique par rapport à  $x$  ce qui permet d'écrire en  $z=0$  :

$$\left. \frac{dv_x}{dz} \right|_{z=0} = 0$$

On en déduit d'après le tenseur des contraintes de cisaillement :

$$\tau_{xz} \Big|_{z=0} = c_3 = 0$$

et l'équation (9) devient :

$$\tau_{xz} = \frac{P_e}{L} z \quad \text{pour } z \in \left[0; \frac{H}{2} - E_p\right] \quad (10)$$

De plus, la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement sont liées par la relation suivante :

$$\tau_{xz} = \eta_a \dot{\gamma}_{xz} = \eta_a \frac{dv_x}{dz} \quad (11)$$

En utilisant l'équation (1), l'équation (11) s'écrit :

$$\tau_{xz} = K \dot{\gamma}^{n_a}$$

ce qui conduit, en utilisant l'équation (10), à :

$$K\dot{\gamma}^{n_a} = \frac{P_e}{L} z$$

Or, pour  $z$  positif,  $\frac{dv_x}{dz}$  est négatif et l'équation précédente permet d'écrire finalement:

$$\dot{\gamma} = -\left(\frac{P_e}{KL} z\right)^{\frac{1}{n_a}} \text{ pour } z \in \left[0; \frac{H}{2} - E_p\right] \quad (12)$$

En remplaçant la vitesse de cisaillement par sa valeur (équation 12) dans l'équation (1), on trouve :

$$\eta_a = K \left| -\frac{P_e}{KL} z \right|^{\frac{n_a-1}{n_a}} \quad (13)$$

### III. Viscosité du PCL

A l'interface entre la couche amidon plastifié et la couche PCL, en négligeant le poids des couches respectives et en considérant que cette interface est plane (les tensions superficielles sont donc négligeables), l'équilibre des forces s'écrit :

$$\begin{aligned} \tau_{xz_{PCL}} \Big|_{z=\frac{H}{2}-E_p} &= \tau_{xz_{amidon}} \Big|_{z=\frac{H}{2}-E_p} \\ \Leftrightarrow \frac{P_e}{L} \left(\frac{H}{2} - E_p\right) + c_3' &= \frac{P_e}{L} \left(\frac{H}{2} - E_p\right) \text{ d'après les équations (9) et (10)} \end{aligned}$$

Donc dans la couche PCL, la constante d'intégration  $c_3'$  est nulle et la contrainte de cisaillement s'écrit :

$$\tau_{xz} = \frac{P_e}{L} z \text{ pour } z \in \left[\frac{H}{2} - E_p; \frac{H}{2}\right] \quad (14)$$

En combinant les équations (2) et (14), on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{P_e}{L} z &= \frac{\eta_0}{\left(1 + (\chi\dot{\gamma})^a\right)^{\frac{1-n_{PCL}}{a}}} \dot{\gamma} \\ \Leftrightarrow \frac{P_e}{L} z \left(1 + (\chi\dot{\gamma})^a\right)^{\frac{1-n_{PCL}}{a}} - \eta_0 \dot{\gamma} &= 0 \end{aligned}$$

En effectuant un développement limité d'ordre 1 au voisinage de 0 et en négligeant le reste, l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{P_e}{L} z \left( 1 + \left( \frac{1 - n_{PCL}}{a} \right) (\chi \dot{\gamma})^a \right) - \eta_0 \dot{\gamma} = 0$$

Dans le cas du PCL, le coefficient de corrélation de Carreau-Yasuda est proche de 1 (cf. publication n°2). En première approximation, nous considérerons  $a=1$ . L'équation précédente devient donc, sachant que pour  $z$  positif,  $\dot{\gamma}$  est négatif :

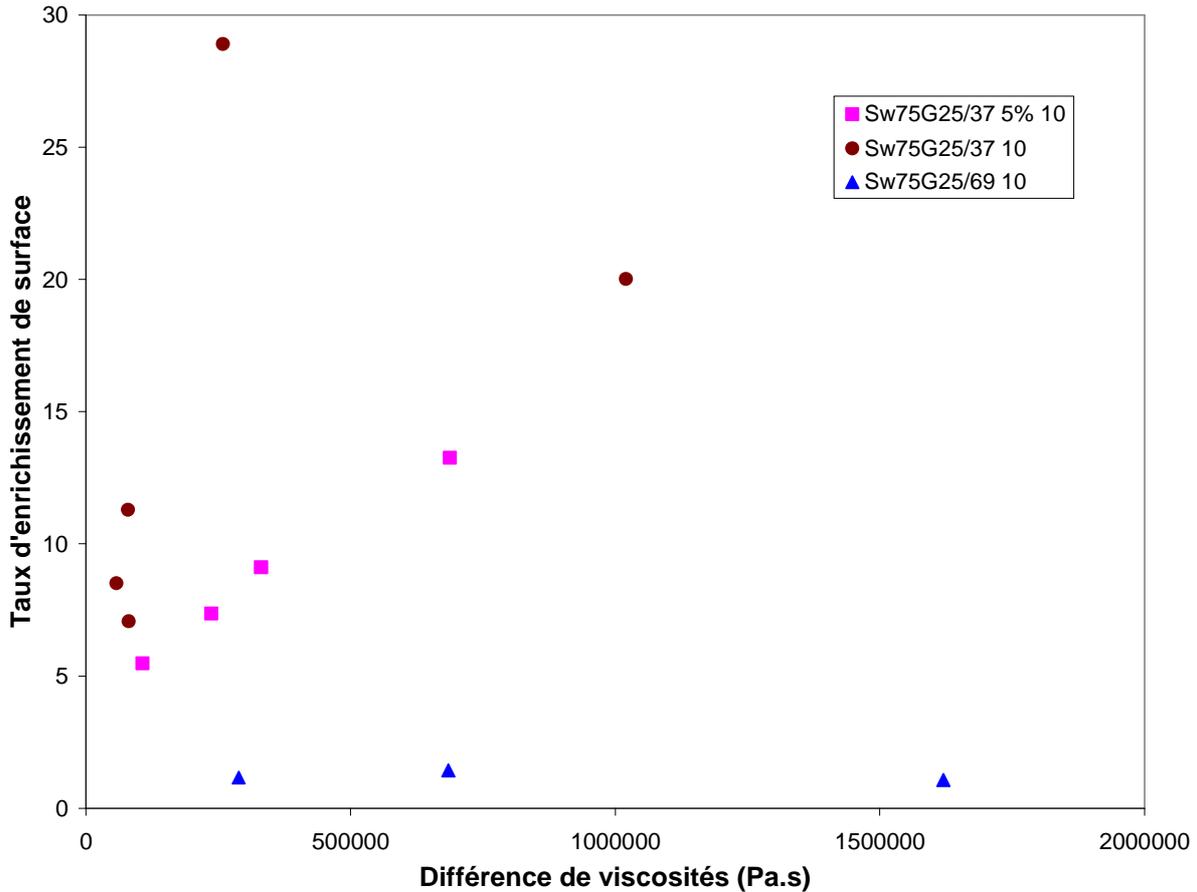
$$\begin{aligned} \frac{P_e}{L} z + \frac{P_e}{L} z (1 - n_{PCL}) \chi |\dot{\gamma}| - \eta_0 |\dot{\gamma}| &= 0 \\ \Leftrightarrow \dot{\gamma} &= - \frac{\frac{P_e}{L} z}{\eta_0 + (n_{PCL} - 1) \frac{P_e}{L} z} \quad (15) \end{aligned}$$

En remplaçant  $\dot{\gamma}$  dans l'équation (2) par la valeur donnée par l'équation (15) et en considérant que  $a$  est égal à 1, la viscosité du PCL est donnée par :

$$\eta_{PCL} = \frac{\eta_0}{\left( 1 + \chi \left| \frac{\frac{P_e}{L} z}{\eta_0 + (n_{PCL} - 1) \frac{P_e}{L} z} \right| \right)^{1-n}} \quad (16)$$

#### IV. Application numérique

Les équations 13 et 16 permettent de déterminer la viscosité des deux constituants en fonction de leur position dans l'écoulement. Avec les observations XPS et ATR effectuées, la couche de biopolyester présente en surface a été estimée à une épaisseur de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  au maximum.  $E_p$  est donc fixé à 1  $\mu\text{m}$ . Les différentes caractéristiques des matériaux purs ainsi que les dimensions de la filière ont été exposées dans la publication n°2 et sont réutilisées ici. Les calculs ont été effectués pour l'ensemble des formulations testées, et des résultats typiques sont présentés Figure 13. Les viscosités obtenues permettent de calculer le nombre de Reynolds de l'écoulement ; ces nombres sont de l'ordre de  $10^{-10}$  ce qui confirme que l'écoulement est bien laminaire.



**Figure 13: Taux d'enrichissement de surface en fonction de la différence de viscosité à l'interface entre amidon plastifié et PCL**

Les trois mélanges présentés sont caractéristiques des trois zones d'enrichissement et de comportement rhéologique identifiées dans la publication n°2 (cf. Figure 11, publication n°2) :  $S_w75G25/37$  10 se trouve dans la zone A,  $S_w75G25/37$  5% 10 dans la zone B et  $S_w75G25/69$  10 dans la zone C. L'obtention d'une courbe maîtresse entre la différence de viscosité et le taux d'enrichissement de surface, quelle que soit la formulation considérée, permettrait d'établir une relation entre ces deux paramètres. Cependant, comme dans le cas de l'approche macroscopique, aucune corrélation n'est obtenue. En effet, si l'on considère par exemple une différence de viscosité à l'interface d'environ 300 000 Pa.s, différence pouvant être obtenue dans les trois cas, on constate que l'enrichissement de surface peut être soit négligeable dans le cas de  $S_w75G25/69$  10 ou au contraire important dans les deux autres cas.

Il est intéressant de noter que la différence de viscosité calculée atteint des valeurs élevées, de l'ordre de plusieurs millions de Pa.s. Bien que ces valeurs soient élevées, elles sont confirmées par des observations visuelles : dans certaines conditions d'extrusion, l'amidon plastifié ne semble en effet plus cisailé et ne se comporte comme un fluide

viscoélastique. Le mélange se présente alors sous forme de particules d'amidon solide entraînées dans la filière par l'écoulement du PCL fondu. Dans ce cas, la viscosité de l'amidon est quasi infinie ce qui explique les valeurs numériques obtenues.

L'absence de corrélation semble indiquer que le modèle n'est pas adapté pour expliquer le phénomène de séparation de phase. L'approche développée considère en effet un écoulement multicouche, ce qui ne correspond qu'à l'état morphologique final. Le mélange se présente à l'entrée dans la filière à profilé plat sous la forme de particules dispersées de PCL dans la matrice d'amidon plastifié de part le rapport de la fraction massique amidon plastifié/polyester présent. Aussi, il serait intéressant d'associer au modèle précédent un modèle de viscosité adapté à cette morphologie avec une composante dynamique entre les deux qui traduirait l'avancée dans la filière.

## Discussion et commentaires

Les mélanges amidon plastifié/PCL ont été étudiés lors d'une extrusion en filière plate. Les caractéristiques rhéologiques ont été étudiées en fonction des paramètres de formulation et de procédé à une température de 130°C. L'analyse rhéologique a permis de mettre en évidence que dans la gamme de vitesses de cisaillement accessibles dans la filière plate (inférieures à 50 s<sup>-1</sup>), l'influence du traitement mécanique sur la viscosité est différente selon le composé considéré. Ainsi, si l'augmentation de la vis, et donc l'augmentation de la vitesse de cisaillement, a un impact important sur la viscosité de l'amidon plastifié, cette augmentation n'a aucune influence sur la viscosité du PCL, quelle que soit la masse moléculaire du PCL considérée, celui-ci étant sur son plateau newtonien. L'effet de la vitesse de cisaillement sur la viscosité du mélange est limité par ces deux extrêmes. Nous avons ainsi vu que le mélange adoptait un comportement proche de celui de l'amidon plastifié lorsque le mélange est réalisé avec des masses moléculaires de PCL supérieures à 60.000 g.mol<sup>-1</sup>, sa viscosité étant fortement dépendante du traitement mécanique. Au contraire en diminuant la masse moléculaire du PCL, le mélange tend peu à peu vers un comportement de type PCL, et sa viscosité devient constante (indépendante de la vitesse de cisaillement) pour des masses moléculaires de PCL inférieures à environ 30.000 g.mol<sup>-1</sup>.

Les analyses de surface ont montré que quel que soit le cas considéré, en termes de formulation de mélange et de vitesses de cisaillement, l'extrême surface présente une fine couche de pur PCL. Cependant, l'épaisseur de la couche est dépendante de ces paramètres. Les différents taux d'enrichissement ont été corrélés au changement de comportement rhéologique observé, ce qui permet de distinguer trois zones :

- une zone où l'enrichissement de surface est négligeable lorsque le mélange a un comportement de type amidon, aux fortes masses moléculaires de PCL.
- aux faibles masses moléculaires, l'enrichissement est important et le mélange a un comportement de type PCL.
- dans la zone intermédiaire, l'enrichissement est lié à la vitesse de cisaillement et à la masse moléculaire du PCL. Les paramètres contribuant à diminuer la viscosité favorisent l'enrichissement de la surface, et celui-ci est dépendant du temps de séjour dans la filière.

Les analyses de surface ont également montré que lorsque la séparation de phase se produisait, celle-ci débute à l'entrée de la filière à profilé plat, lors du passage dans le canal d'écoulement cylindrique. Dans cette zone, la brutale restriction entraîne une augmentation de la vitesse de cisaillement et une diminution de la viscosité. La surface s'enrichit ensuite progressivement le long de la filière plate, si la mobilité de la phase dispersée (PCL) est suffisante. Compte tenu de la faible valeur des vitesses de cisaillement atteinte, la mobilité de la matrice amyliacée ne semble pas d'avoir d'impact.

Contrairement à ce que nous avons vu dans la littérature, la différence de viscosité entre les composants ne semble pas être le paramètre prépondérant dans le cas d'une extrusion en filière à profilé plat. Ceci peut s'expliquer par le fait que la gamme de vitesses de cisaillement est restreinte et de niveau limité. La viscosité de la matrice reste dans tous les cas importante, et l'enrichissement de la surface ne dépend principalement que de la mobilité de la phase dispersée.

L'approche macroscopique développée permet de prédire le potentiel et l'intensité de l'enrichissement de surface par la connaissance des propriétés rhéologiques du mélange lors de l'écoulement en filière plate. Il serait intéressant d'étendre cette approche à d'autres couples amidon/biopolyesters, afin de vérifier si le comportement observé sur le couple le moins compatibles est transposable à des associations présentant une affinité plus importante. Bien que les phénomènes visqueux semblent prédominer, l'influence des énergies interfaciales pourrait ainsi être analysée.

L'approche abordée au travers de la modélisation d'un écoulement de type sandwich, porte plus particulièrement sur la différence de viscosité à l'interface entre les deux composés. Comme dans le cas de l'approche macroscopique, aucune corrélation n'apparaît par rapport à cette différence de viscosité. Cette approche pourrait cependant être complétée par des modèles adaptés aux morphologies présentes à l'entrée dans la filière.

Il apparaît en conclusion que la ségrégation de phase et l'encapsulation peuvent être obtenues aussi bien en injection qu'en extrusion. L'obtention d'une morphologie multicouche particulière est susceptible d'influer sur les propriétés de sorption et de diffusion de l'eau des matériaux fabriqués. Cette influence sera étudiée dans la partie suivante.

# **Partie II: Etude par imagerie RMN des mélanges amidon plastifié/PCL injectés et extrudés**

## **Introduction**

Les propriétés d'interaction des mélanges amidon plastifié/biopolyesters avec l'eau ont été largement publiées dans la littérature. L'incorporation du biopolyester conduit généralement à une diminution de la quantité d'eau sorbée par le mélange, notamment dans des environnements à forte humidité relative. Myllymäki et al. (1998) notent ainsi dans le cas de films amidon plastifié/PCL une diminution de la sorption d'eau de l'ordre de grandeur de la quantité de biopolyester incorporé, c'est-à-dire par exemple une diminution de 10% de la quantité d'eau sorbée pour 10% en masse de PCL (Figure 1). Il s'agit dans ce cas d'un effet de dilution par la phase dispersée, le polyester étant en effet plus hydrophobe que l'amidon plastifié et sorbant moins d'eau.

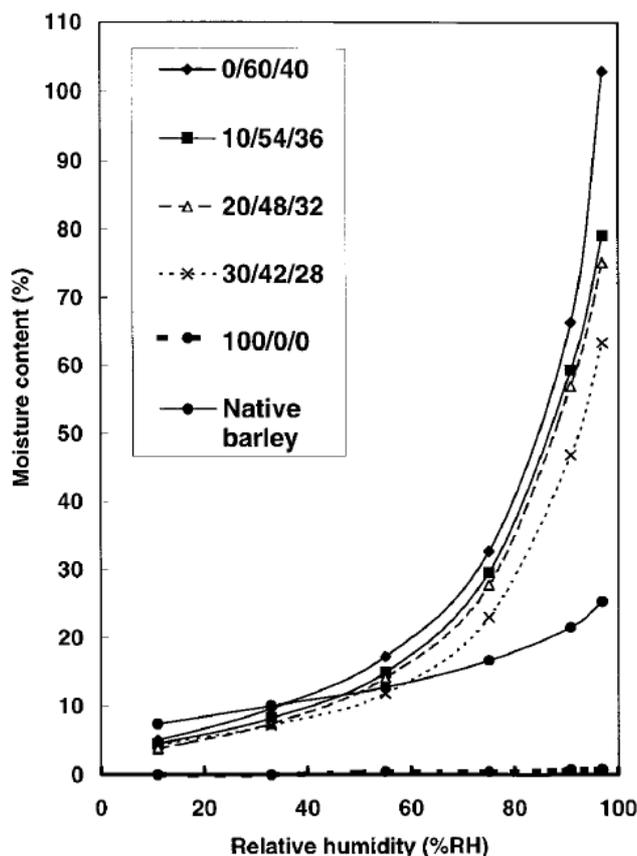


Figure 1: Isothermes de sorption de mélange PCL/amidon d'orge/glycérol d'après Myllymäki et al. (1998)

Dans notre cas, outre cet effet de dilution, la morphologie particulière obtenue peut entraîner des interactions particulières avec l'eau. La surface enrichie en biopolyester est en effet susceptible de modifier le comportement de l'ensemble du matériau, notamment vis-à-vis de ses propriétés de cinétique de sorption, ainsi que de teneur en eau à l'équilibre. Il existe plusieurs techniques permettant de caractériser ces interactions à l'échelle macroscopique ou microscopique. Une méthode qui semble adaptée à l'étude des cinétiques de sorption à l'échelle de l'épaisseur du matériau est l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM).

La publication n°3 s'attache donc à évaluer les propriétés de transport de l'eau dans le cas des mélanges amidon plastifié/PCL obtenus par extrusion en filière à profilé plat et par injection, par IRM. Dans un premier temps, les cinétiques de sorption d'échantillons d'amidon plastifié référence sont étudiées. Puis les échantillons préparés par injection et par extrusion sont analysés de manière qualitative et quantitative. Les cinétiques de sorption et les teneurs en eau sont évaluées par deux techniques RMN : l'analyse Multi Scan Multi Echo et

l'analyse par écho de gradient, permettant d'évaluer la concentration et la vitesse de pénétration de l'eau au sein des matériaux.

## Publication n°3: Water transport in heterogeneous plasticized starch/polycaprolactone blends

L. Bélard<sup>a</sup>, H. Kaplan<sup>b</sup>, L. Avérous<sup>c</sup>, P. Dole<sup>a</sup>

<sup>a</sup> UMR INRA/ URCA (FARE), BP 1039, 51687 Reims Cedex 2 - France.

<sup>b</sup> INSERM, ERM 0203, Faculty of Medicine, 51100 Reims – France.

<sup>c</sup> ECPM (LIPHT), ULP, 25 rue Becquerel 67087 Strasbourg Cedex 2 - France.

*Biomacromolecules, submitted*

### I. Abstract

Plasticized starch/polycaprolactone blends are prepared by extrusion through a die punt and by injection. The samples present a particular morphology, with a surface enriched in biopolyester. They are studied in term of hydrophilic interaction in high relative humidity environments in MRI, to investigate the influence of this specific morphology. Results show that at 90 and 95% RH, the water diffusion is convection-controlled, whereas it is matrix plasticization-controlled at 100% RH. Addition of a biopolyester leads to a decrease in water content at equilibrium. This decrease is more important than those previously reported and is attributed to the restrain in matrix swelling induced by mass or surface specific morphologies. The biopolyester also has an influence on the sorption kinetics in case of a convection-controlled mechanism but not when the diffusion follows a front mechanism. No difference between injected or extruded materials was observed but this may be attributed to a non-optimization of the encapsulation phenomenon in injection moulding. All samples have the

same water concentration gradient through the sample thickness, whatever the formulation or processing conditions.

*Keywords:* starch-based blend; morphology; diffusion mechanism; water sorption; MRI

## II. Introduction

Because of environmental concerns, the needs for alternatives to polymers based on fossil resources have grown over the last decades with, through the planet, a lot of dissemination issues (plastic bags, trays...). In that respect, the potential of biodegradable and renewable polymers such as starch has long been recognized. Starch is regarded as a potential replacement material in short-lived applications such as, e.g., packaging. It can be transformed into a thermoplastic-like polymer after destructureation and plasticization processes (Tomka 1991). Its use is however limited by its rather poor mechanical properties and its high moisture sensitivity (Avérous 2004). Water acts as a volatile plasticizer for the carbohydrate matrix then, starch physical properties (e.g., mechanical and gas barrier properties) are affected by the environmental humidity (Follain & al. 2005, Rindlav-Westling & al. 1998). Starch exhibits a sigmoidal water isotherm sorption (Stading & al. 2001, Godbillot & al. 2006) and the water sorption depends on the addition of non-volatile plasticizers, such as glycerol (Godbillot & al. 2006, Lourdin & al. 1997a). Water ingress in starch depends on whether the matrix is in the glassy or the rubbery state. In the rubbery state, this mechanism is generally well described by Fick's law (Thomas & al. 1981). In the glassy state however, the transport phenomena may be controlled by the permeant diffusion (Fickian diffusion), the matrix relaxation (Case II diffusion), or by a complex combination between both cases (Alfrey & al. 1966). The different mechanisms can be studied by determining the water concentration profile within the sample thickness, as a function of time, in nuclear magnetic resonance imagery (Russo & al. 2007, Hopkinson & al. 1997).

To improve both the hydrophobic character and mechanical properties, one strategy consists in the association with a moisture resistant biopolyester with good mechanical properties (Avérous 2004). Blending has been performed with several biopolyesters, such as polycaprolactone PCL (Myllymäki & al. 1998, Avérous & al. 2000a, Preechawong & al.

2004), poly(lactic acid) PLA (Martin & al. 2001a), polyesteramide PEA (Bastioli & al. 1995) or poly(hydroxyl ester ether) PHEE (Walia & al. 2000). The blends generally lead to improved mechanical properties. Moreover, during the processing of such materials, a phase separation can occur, due to the gap between the molten components viscosities, as an encapsulation phenomenon (Utracki 1989, Karagiannis & al. 1990). Incompatibility between the different components enhances this phenomenon (Schwach & al. 2004a). To minimize the energetically unfavourable contacts, the more mobile and less viscous component is driven towards the surface. The surface enrichment in biopolyester leads to an improved surface hydrophobic character. Such a phenomenon has been observed for instance for plasticized starch (PLS) blended with PLA (Martin & al. 2001a) or polyesteramide (Avérous & al. 2000b). A previous study has shown (Bélarde & al. 2005) that this phenomenon is also obtained for PLS blended with PCL, both in injection moulding and in extrusion through a die punt. A difference in surface enrichment magnitude was observed, depending on the process used. As the phenomenon is mainly viscosity-controlled, the differences in shear rates encountered between the two processes could explain these different behaviours.

Besides, a difference in morphology between the two processes is also predicable, which one should affect the water sorption phenomena through the different blends. Different classical methods are available to characterize the water interaction with hydrophilic materials at molecular scale or through macroscopic measurements. In the present case, composition gradients are supposed to affect the water transport *at the scale of the material thickness*, and may have consequences on the kinetics and on the local water concentrations. This work will consider the water sorption of PLS/PCL blends prepared by injection and extrusion through a die punt. To achieve such a goal, NMR imaging (MRI), a powerful tool (Russo & al. 2007, Hopkinson & al 1997), has been applied. Samples are conditioned at several relative humidities (RH%) and different storage times. The influence of the expected particular morphologies is analysed through water concentration measurements and sorption front monitoring.

## **III. Materials and methods**

### **III.1. Materials**

Wheat starch was purchased from Chamtor (France). It contains 74% amylopectin and 26% amylose and, according to the supplier, the residual protein and lipids contents are less than 0.7% and 0.2% respectively. Glycerol with a purity of 99.5% was purchased from Aldrich and used as received as a non-volatile plasticizer.

Polycaprolactone (PCL, commercial grade CAPA 6250) was obtained from Solvay (United Kingdom). The number average molecular weight, determined by steric exclusion chromatography (SEC) in THF at 25°C, is equal to 37,000 g.mol<sup>-1</sup>.

### **III.2. Material preparation**

#### **III.2.a. Preparation of plasticized starch**

Starch is stored at 50% RH (relative humidity) and 20°C. The required amount of glycerol, calculated with regards to starch dry basis and equal to 25 wt% is added using a Dito Sama (France) BE5 mixer. The blend is heated up to 170°C for 45 minutes, to allow water evaporation and glycerol diffusion inside the starch granules (Avérous & al. 2000a).

Prior to extrusion, the blend is stored at 50% RH and 20°C for at least three days. It is then extruded at 50 rpm in a three-zone single screw extruder (Scamex-France) heated up at 130, 135 and 140°C respectively. The screw is 220 mm length and the L/D ratio is equal to 11. PLS is pelletized and stored at 50% RH and 20°C.

#### **III.2.b. Preparation of reference PLS samples**

PLS pellets are extruded in a single screw extruder equipped with a die punt, both heated up to 130°C. The die punt consists in two complementary parts with a cylindrical

convergent entrance and a rectangular flow channel, 200 mm (length)  $\times$  20 mm (width)  $\times$  15 mm (thickness). The PLS extrudates are stored at 50% RH and 20°C prior to analyses. Reference PLS samples, containing 25 wt% of glycerol, are denoted PLS<sub>R</sub>.

### **III.2.c. Preparation of extruded PLS/PCL samples**

PLS and PCL pellets are manually mixed and extruded together in a single screw extruder (Scamex-France) at 130°C and 50 rpm to obtain an homogeneous blend. The blend granules are pelletized and stored at 50% RH and 20°C for three days. The granules are then extruded in the single screw extruder equipped with the die punt and the extrudates are stored at 50% RH and 20°C.

A blend containing 10 wt% of PCL and 90 wt% of PLS, plasticized by 25 wt% glycerol, is prepared by extrusion. It is denoted PLS/PCL<sub>E</sub>.

### **III.2.d. Preparation of injected PLS/PCL samples**

PLS and PCL pellets are together extruded. After pelletization and a three days storage at 50% RH and 20°C, the blends granules are injected with a DK Codim NGH 50/100 (France). A temperature profile ranging between 120 and 180°C was used along the screw barrel. Injection pressure was set to 1500 bars. Holding pressure and time were respectively equal to 1000 bars and 15s. Cooling time was set to 15s. A blend containing 10 wt% of PCL is prepared by injection and named PLS/PCL<sub>I</sub>.

## **III.3. Experiments**

### **III.3.a. PLS<sub>R</sub> sorption kinetic**

2 grams of PLS<sub>R</sub> samples conditioned at 50% RH are stored in a ventilated oven (Binder WTB-Germany), at 20°C and different relative humidities (70, 80, 85, 90 and 95% RH). At different times until reaching the equilibrium, samples are quickly removed, weighed

(XS204 METTLER TOLEDO-USA) and stored back in the conditioned atmosphere. The dry weight  $m_{dry}$  is determined after 24 hours in an oven heated up to 80°C. The water content  $WC_t$  in percent is determined with Equation 1, where  $m_{time}$  is the sample weight for a given corresponding time.

$$WC = \frac{m_{time} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

The dimensionless water sorption  $WS$  is then calculated with respect to the total water uptake at equilibrium, using Equation 2.  $WC_t$ ,  $WC_0$  and  $WC_{inf}$  are respectively the water content at corresponding time, the initial water content and the water content at equilibrium.

$$WS = \frac{WC_t - WC_0}{WC_{inf} - WC_0} \quad (2)$$

### III.3.b. Water concentration and MRI

A first experiment was carried out to determine the equivalence between water concentration and greyscale in MRI. This experiment also allows the determination of the minimum water content required for the images to be visible in NMR. PLS<sub>R</sub> samples were conditioned at 80, 85, 90, 92 and 95% RH and 20°C for three days. They were then thermosealed at 110°C between two sheets of polyethylene, using a HSG ETK thermosealer (Brugger GmbH-Germany). The sealed samples were stored at -27°C to stop the water ingress before imagery. The selected samples were then placed in a 10 mm diameter NMR tube and images were obtained using a 500 MHz NMR spectrometer (Bruker-Germany). The spectrometer is equipped with a 1 cm diameter Micro5 Imaging Probe (Bruker-Germany). Standard Multi Scan Multi Echo (MSME) experiments were performed. Echo time ( $T_E$ ) and repetition time ( $T_R$ ) were respectively set to 10.6 ms and 5000 ms. Images, consisting of 128×128 pixels, were taken simultaneously across 10 planes, each one having a thickness of 0.5 mm and separated by 0.5 mm. The experiment was repeated 10 times. The total acquisition time was approximately equal to 110 minutes. The repetition time chosen is high enough to allow full relaxation of the magnetization, so giving an accurate representation of the samples water concentration.

In a second stage, PLS<sub>R</sub>, PLS/PCL<sub>E</sub> and PLS/PCL<sub>I</sub> were then conditioned at 90 and 95% HR and 20°C. Samples were taken after 2, 4, 6, 8, 10, 24 and 48 hours of conditioning. They were then thermosealed and stored at -27°C prior to analysis. The samples were then

placed in a tube and analysed in NMR, using the protocol previously described. In each tube, a reference sample with a known water content was also placed, to determine the correlation between the greyscale and the water concentration. This reference consists in a PLS<sub>R</sub> sample, equilibrated at 92% RH (55 water wt%), thermosealed and stored at -27°C.

In both experiments, the NMR signal  $S_m$  is related to the proton concentration by the following equation, where  $\rho$  is the proton concentration,  $T_R$  the repetition time (s),  $T_E$  the echo time (s),  $T_1$  the spin-lattice (or longitudinal) relaxation time (s) and  $T_2$  the spin-spin (or transverse) relaxation time (s):

$$S_m = \rho \left( 1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right) \right) \times \exp\left(-\frac{T_E}{T_2}\right) \quad (3)$$

If  $T_1$  is negligible compared to  $T_R$ , Equation 3 can be rewritten:

$$S_m = \rho \times \exp\left(-\frac{T_E}{T_2}\right) \quad (4)$$

Values of  $\rho$  and  $T_2$  are determined by fitting the obtained signal, using the root mean square method.

### III.3.c. Water fronts analysis

PLS<sub>R</sub>, PLS/PCL<sub>E</sub> and PLS/PCL<sub>I</sub> previously conditioned at 50% RH and 20°C were put in a tube filled with distilled water. A gradient echo experiment was performed on the 500 MHz Bruker spectrometer previously used. Echo time and repetition time were respectively equal to 4.5 ms and 200 ms. A 26° pulse angle was applied and images consisting of 128×128 pixels were acquired. The experiment was repeated four times, and the total acquisition time was approximately equal to 100 seconds. The resulting images were analysed using ImageJ software (United States), to monitor the sorption front position.

## IV. Results and discussion

### IV.1. PLS<sub>R</sub> sorption kinetics

The PLS<sub>R</sub> dimensionless water sorption kinetic was determined for different relative humidities using Equations 1 and 2. Some corresponding results are shown Figure 2.

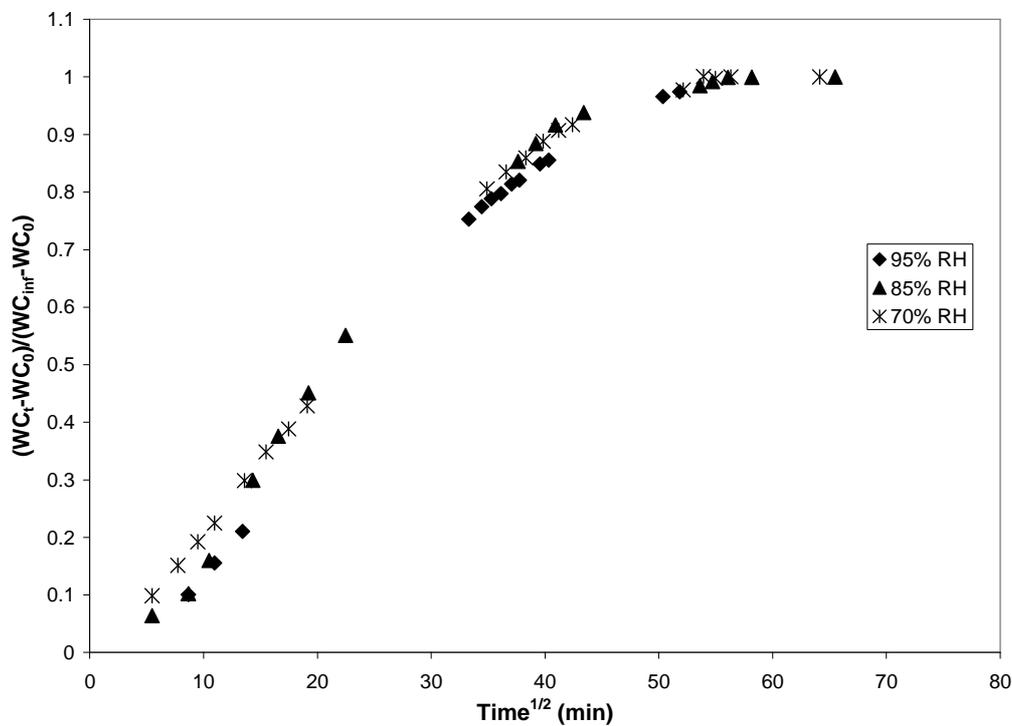


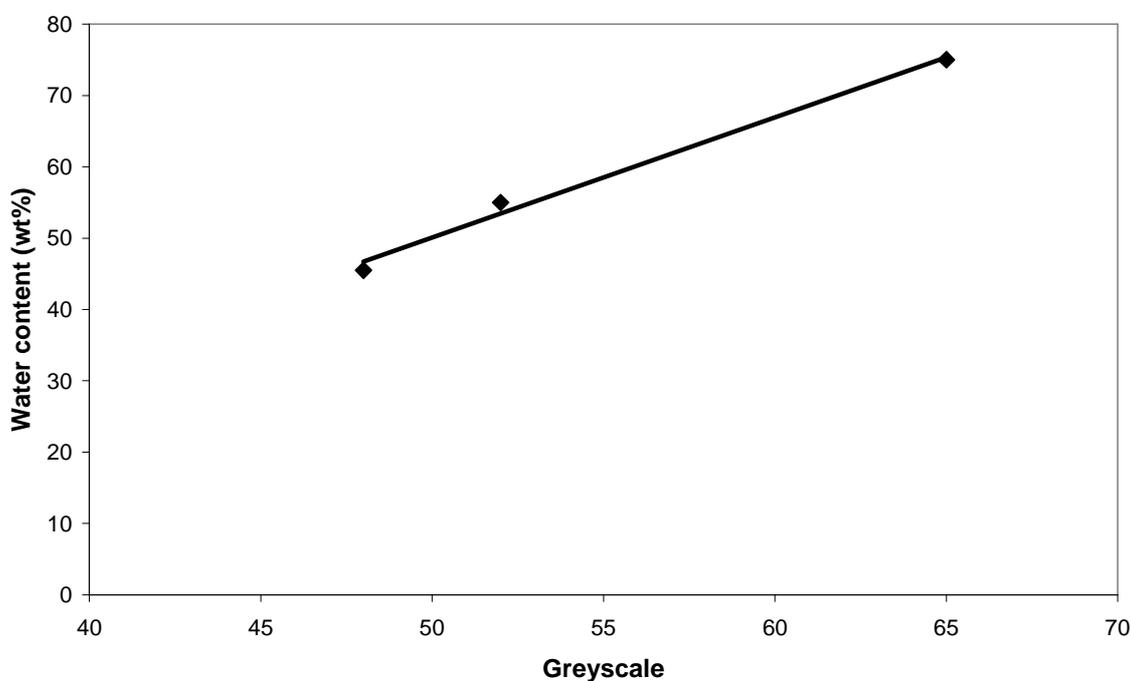
Figure 2: PLSR water sorption kinetics at different relative humidities

Two different trends are observed. For the lowest relative humidity tested, i.e. 70%, the water sorption kinetic is linearly dependent on the time root square. This indicates a fickian behaviour. However, when the diffusion coefficient is independent on the permeant concentration, this linearity is observed until the water sorption reach approximately two third of the plateau value. In our case, the behaviour remains linear until about the eight tenth of this plateau value. The diffusion coefficient is most probably exponentially dependent on the concentration. This behaviour has been reported by other authors (Russo & al. 2007). Above 70% RH, no direct correlation can be made. The water sorption is not linearly dependent on

time or time root square. Water ingress may in this case be limited by a front mechanism or by the permeant availability at the sample surface. As various trends are obtained, samples stored at these relative humidities will be examined in MRI.

## IV.2. Water concentration range by MRI

In a first step, an experiment was carried out to determine the minimum water content for the samples to be visible in MRI, as well as if a correlation could be established between the greyscale and the water content. Figure 3 shows corresponding results.



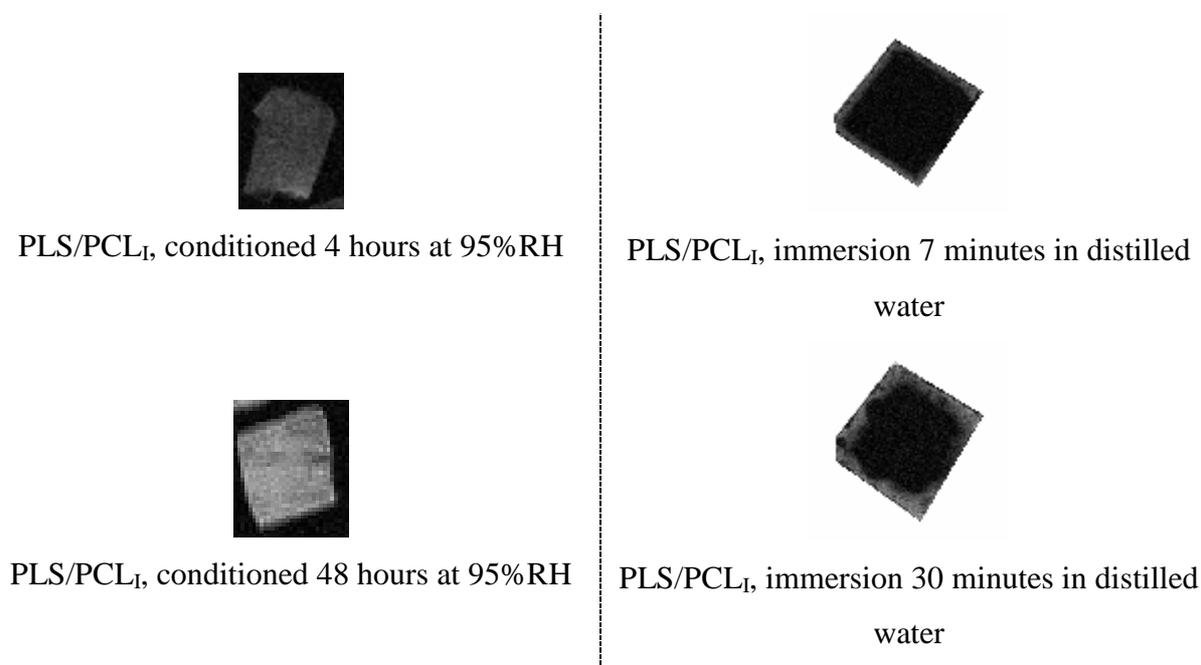
**Figure 3: Correlation between greyscale and water content for PLS<sub>R</sub> samples conditioned at different humidities**

We should first notice that samples conditioned at relative humidities lower than 80% induce a signal too low to be easily extracted from the image noise. This means that a minimum water content of about 25 wt% is necessary to carry out water concentration measurements. This is a severe limitation of the method which is not sensible to bounded water. In the present study PCL is supposed to affect mainly the *swelling* ability of PLS matrix; the accessible water concentration range is adapted for the study of this aspect.

The results obtained for three PLS<sub>R</sub> samples conditioned at 90, 92 and 95% RH are shown in Figure 3. In the range of analysed water contents, the greyscale signal is linearly dependent on the water content. In further experiments, one reference sample with a known water concentration should allow the determination of the water contents.

### IV.3. Qualitative analysis of the diffusion mechanisms

MRI was carried out on samples conditioned at 90 and 95 %RH, and on samples immersed in distilled water. Figure 4 shows typical results.



**Figure 4: Typical NMR images of PLS/PCL<sub>I</sub> at different water activities**

Depending on the water activities, two different behaviours are obtained. At 90 and 95% RH, for PLS<sub>R</sub>, PLS/PCL<sub>E</sub> and PLS/PCL<sub>I</sub>, the water is homogeneously distributed inside the samples. Water diffusion may be in this case limited by convection, i.e. the permeant availability at the sample surface. This may be attributed to the presence of a hydrophobic surface, enriched in biopolyester during processing. The addition of a resistance to the mass transport phenomenon will lead to a delay in water availability for diffusion. Water diffusion rate inside the matrix is in this case higher than water penetration rate through the surface.

This does not seem to be the case for samples immersed in distilled water. Here a sorption front is visible in MRI. The water diffusion may be in this case limited by the matrix

plasticization (case II diffusion). A change in water diffusion mechanism with relative humidity has been reported by other authors (Hopkinson & al. 1995).

#### IV.4. Quantitative analysis of convection-controlled kinetics

Water concentration in 90 and 95% RH conditioned samples was calculated using equation 4, through MSME experiments. Figure 5 shows the water sorption kinetics of PLS/PCL<sub>I</sub> and PLS/PCL<sub>E</sub>, at two different relative humidities.

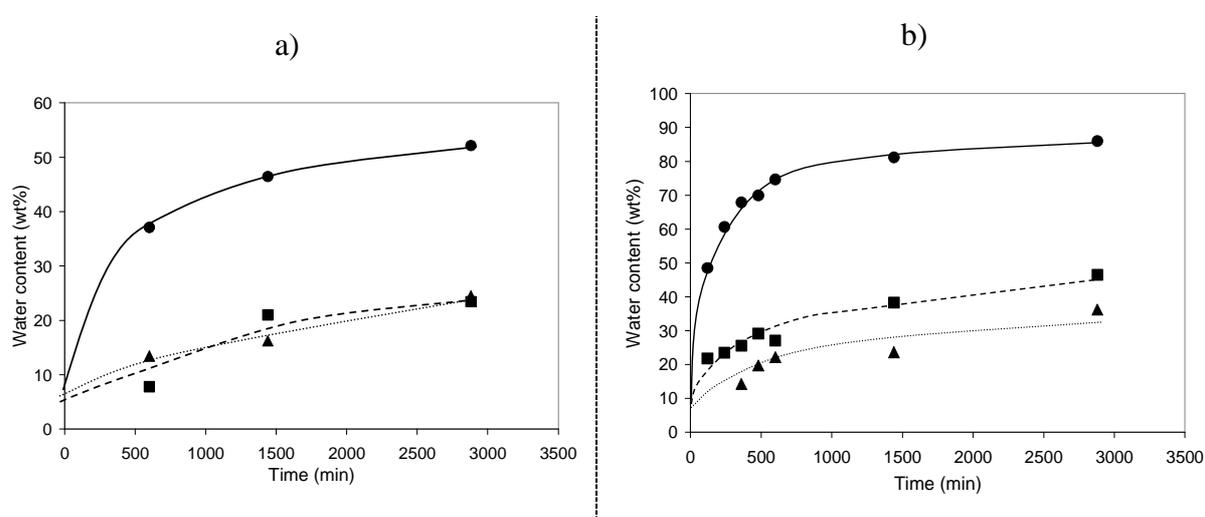


Figure 5: Water sorption kinetic for (●) PLS<sub>R</sub>, (▲) PLS/PCL<sub>I</sub> and (■) PLS/PCL<sub>E</sub> at a) 90% RH and b) 95% RH

The addition of PCL leads to a decrease in water sorption kinetic. Starting from about 10%, the water content is in fact reduced at all times by a factor superior to 2 in all tested samples. This is explained by the presence of a hydrophobic surface formed during processing. In the case of a convection-controlled water diffusion, the hydrophobisation enhances the convection-controlled aspect. The water sorption kinetic seems lower for PLS/PCL<sub>I</sub> samples, but the comparison is made difficult by the size difference for the samples obtained by injection and flat extrusion.

Blending with PCL also has an influence on water content at equilibrium. Equilibrium may not have been reached after 48 hours in the case of PLS/PCL<sub>E</sub> and PLS/PCL<sub>I</sub> samples, however the water content for both samples tends to stabilize between 24 and 48 hours. This decrease has been reported by Myllymäki & al. (1998). However, these authors reported a decrease in water content at equilibrium in high relative humidity environments of 10%, in the

case of starch blended with 10 wt% PCL. In our case, the water content near equilibrium is decreased by about 2.5 at 90% RH, and by 2 at 95% RH, for the same PCL content. The higher decrease observed in our study, when compared to studies where the encapsulation phenomenon was not enhanced, may be explained by two assumptions. As reported previously (Bélard & al. 2005, Avérous & al. 2000a), the surface is enriched in polyester. The formation of this thin layer, more hydrophobic than the starchy matrix, may not only limit the water sorption kinetic, but also constrain the material, limiting the sample swelling. It can also be assumed that the encapsulation phenomenon is accompanied by the development of particular morphologies inside the blend matrix as well, such as a continuous polymer network, also restraining the swelling.

#### IV.5. Quantitative analysis of plasticization-controlled kinetics

The water sorption front position for samples immersed in distilled water was analysed through NMR echo experiments. In a gradient echo experiment, the repetition time is lowered. Images are taken at incomplete magnetization relaxation, meaning that not all the protons have regained their initial position. The signal is then not a measurement of water concentration but it allows the monitoring of water ingress with short acquisition times. Figure 6 shows results obtained for PLS<sub>R</sub>, PLS/PCL<sub>E</sub> and PLS/PCL<sub>I</sub>.

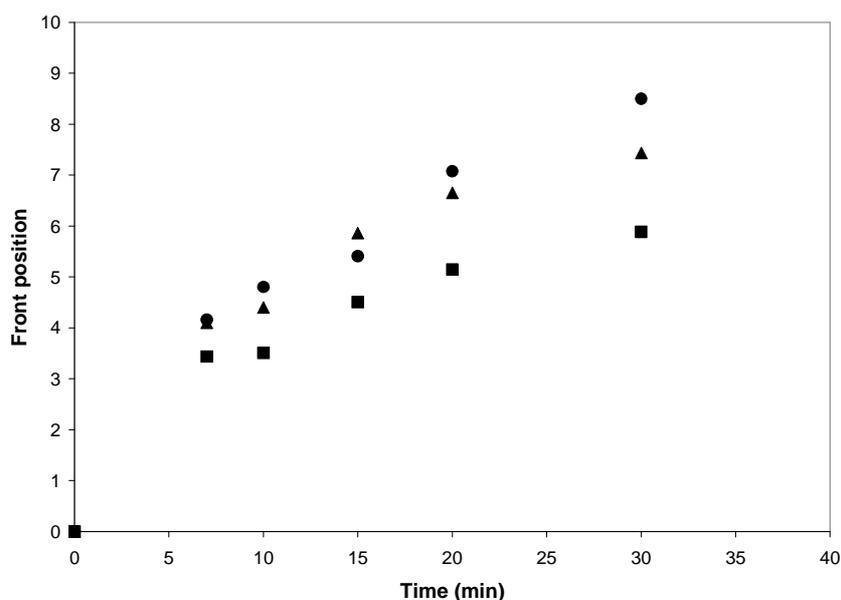
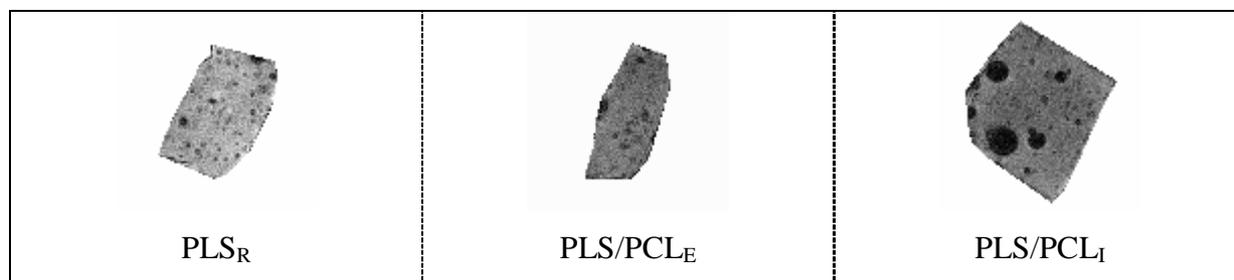


Figure 6: Water front sorption as a function of time for (●) PLS<sub>R</sub>, (■) PLS/PCL<sub>E</sub> and (▲) PLS/PCL<sub>I</sub> immersed in distilled water

The water ingress shows a rapid evolution in the first minutes on agreement with the rapid acquisition time (less than two minutes) which has been selected to follow this evolution. The front penetration kinetics are almost identical in the first stages of water ingress. Some divergence can be seen but can mainly be attributed to the different sample geometries obtained by the various processes. It then seems that in the case of a front mechanism, the presence of the hydrophobic layer does not affect the kinetic and no difference is observed between injected and extruded samples.

However, as in a convection-controlled mechanism, the equilibrium water content is affected by the biopolyester presence. Figure 7 shows the NMR images obtained during the echo experiment after 16 hours immersion in distilled water.



**Figure 7: NMR images of PLS<sub>R</sub>, PLS/PCL<sub>E</sub> and PLS/PCL<sub>I</sub> after 16 hours immersion in distilled water**

In this case, even if the greyscale does not allow precise quantification of water concentration, both factors remain proportional (Equation 4). PLS/PCL<sub>I</sub> and PLS/PCL<sub>E</sub> exhibit a less intense signal, indicating that the water content is lower than in PLS<sub>R</sub> sample, but no difference is made between both blends. The biopolyester presence decreases the water content at equilibrium but does not affect the sorption kinetic in this front mechanism.

This kind of experiment should be preferred to water concentration measurements. The different diffusion mechanisms may in fact be present at all relative humidities, following a distribution. This distribution is nonetheless either not available, at water contents lower than 25 wt%, or hindered by kinetically limiting phenomena. In that respect, it may be preferable to evaluate water mobility rather than water concentration, because of lower acquisition times.

## V. Conclusion

Different PLS, and PLS/PCL blends prepared by extrusion through a die punt and injection moulding were studied by MRI. Water sorption fronts were observed for samples immersed in distilled water but not for samples conditioned at 90 and 95% RH. This suggests a mechanism change with increasing water activity, from a convection-controlled diffusion, limited by the hydrophobic surface, to a front mechanism where the matrix plasticization is the main factor.

From a kinetic point of view, the biopolyester addition has two different effects. It decreases the sorption kinetic in case of a convection-controlled mechanism but does not seem to affect this kinetic for a matrix plasticization mechanism. The fickian diffusion observed at 70% RH was not investigated, as these samples exhibit a MRI signal too low to be analysed.

No significant difference was observed between injected and extruded samples. The structural differences reported previously (Bélar & al. 2005) are dependent on processing conditions, which should be optimised to enhance the encapsulation phenomenon. However, even if not optimised, the surface enrichment influence remains significant.

At equilibrium, the water content is decreased by the polyester addition, whatever the diffusion mechanism. This decrease observed in important swelling conditions is also more important than those previously reported (Myllymäki & al. 1998). This should be attributed to the formation of a surface layer of hydrophobic biopolyester during the processing. The processing conditions may also promote the formation of particular morphologies within the blend matrix. In both cases, the blend swelling is suspected to be restrained, so leading to lower water contents. The development of these morphologies should be observed by scanning electron microscopy, through analysis of fractured surfaces.

The two NMR techniques used provide different information. However, to access the diffusion mechanism distribution, a low acquisition time should be preferred; further analyses will then focus on gradient echo experiments, at selected relative humidities.

## Discussion et commentaires

Les propriétés de transport de l'eau dans des mélanges amidon plastifié/PCL fabriqués par injection moulage et par extrusion avec une filière à profilé plat ont été évaluées en utilisant l'IRM. Cette étude a permis d'analyser l'influence des morphologies spécifiques obtenues par le procédé de mise en œuvre sur les propriétés de sorption d'eau.

Les analyses ont permis de mettre en évidence deux comportements différents en fonction de l'humidité relative testée. Dans le cas des mélanges conditionnés à 90 et 95% HR, l'IRM a montré des matériaux homogènes en terme de teneur en eau, ce qui suggère que la diffusion d'eau est contrôlée par la convection avec un apport du perméant via la surface. La diffusion de l'eau au cœur du mélange serait plus rapide que la vitesse de pénétration de celui-ci à travers la surface. Au contraire, dans le cas des échantillons placés à 100% HR, des fronts de sorption sont apparus, ce qui est caractéristique d'une diffusion contrôlée par la matrice et donc son niveau de plastification.

En fonction du mécanisme de diffusion considéré, la cinétique de sorption est différemment altérée par la présence de la surface enrichie en biopolyester. Ainsi, dans le cas d'une cinétique de sorption contrôlée par la convection, les morphologies caractéristiques obtenues conduisent à une réduction de la vitesse de sorption. Cette diminution n'est cependant pas détectable dans le cas du mécanisme en front. La cinétique n'a pas été étudiée dans le cas d'un mécanisme de diffusion fickien observé à 70% HR, la teneur en eau étant dans ces conditions insuffisante pour permettre une analyse IRM.

Les teneurs en eau à l'équilibre semblent considérablement affectées par l'ajout de biopolyester. L'incorporation de 10% de PCL conduit en effet à une diminution de la teneur en eau à l'équilibre d'un facteur d'au moins égal à 2. Ces diminutions sont supérieures à celle préalablement rapportées par la bibliographie (Myllymäki et al. 1998), pour les mêmes teneurs en PCL.

Ces diverses observations indiquent qu'outre l'effet de dilution du biopolyester ajouté, un impact de la morphologie est également à prendre en compte dans le cas mélanges injectés et extrudés. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces phénomènes :

- un effet de morphologie de surface : la présence d'une couche de surface plus stable dimensionnellement dans de fortes humidités relatives peut limiter physiquement le gonflement de la matrice amylacée et réduire ainsi sa reprise en eau.
- un effet de cœur : la formation de la couche hydrophobe peut s'accompagner du développement de morphologies particulières au sein même du mélange, contribuant également à limiter le gonflement du matériau.

Des analyses en microscopie électronique à balayage permettraient de vérifier le développement de ces morphologies spécifiques.

L'analyse IRM n'a pas permis de mettre en exergue des hétérogénéités structurales entre les matériaux injectés et extrudés, les deux procédés conduisant à des propriétés de transport comparables. Cependant, la publication n°1 a mis en évidence une différence d'intensité entre les enrichissements de surface obtenus par les deux procédés. Dans le cas de l'injection, comme dans celui de l'extrusion, cet enrichissement est probablement lié aux conditions de mise en œuvre. Bien que des couches moins épaisses de biopolyester aient pu être obtenues dans le cadre de l'IRM, comparativement à celles de la publication n°1, elles conservent un impact significatif sur les propriétés de transport et sorption d'eau.

L'IRM permet de mesurer des concentrations locales en eau mais permet également d'évaluer la mobilité de l'eau au sein du matériau. Dans le cas de la sorption d'eau, il est probable que l'ensemble des comportements diffusifs (limités par la convection ou la plastification) suit une distribution en fonction de l'humidité relative choisie. Cette distribution est cependant soit inaccessible (dans le cas de teneur en eau inférieure à environ 25% en masse), soit masquée par les phénomènes cinétiquement limitants. Dans cette optique, l'étude de cette distribution semble plus accessible par la mesure de la mobilité de l'eau, et les analyses par écho de gradient seraient donc à privilégier.

Les mélanges amidon plastifié/PCL présentent une diminution intéressante de l'hydrophilie de la matrice amylacée par l'obtention de morphologies particulières. La teneur en eau à l'équilibre semble notamment particulièrement affectée par ces effets morphologiques. Cette diminution peut cependant s'avérer insuffisante dans le cadre d'une application de type emballage alimentaire. La partie III s'attachera donc à diminuer cette sensibilité à l'eau par la déposition de couches de plasma hydrophobes.

# Partie III: Dépôts plasma carbone sur polyesters biodégradables

## Introduction

Les matériaux présentant une surface enrichie en polyester biodégradable montrent une diminution intéressante de la sorption d'eau à l'équilibre par rapport à l'amidon plastifié seul. Cependant, cette réduction peut s'avérer insuffisante sur des temps longs, pour permettre au mélange de conserver ses propriétés durablement. La matrice amylicée n'étant donc pas suffisamment protégée contre l'humidité environnementale, une protection supplémentaire pourrait être apportée par le dépôt de couches denses plasma. La densité de la couche supérieure permet en effet, dans des conditions optimales, de réduire drastiquement les perméabilités aux différents gaz de l'atmosphère.

Bien qu'attractive, cette solution n'est pas applicable directement sur l'amidon plastifié, compte tenu de la présence de plastifiants pouvant migrer à la surface et limitant l'adhésion et du gonflement important de ce matériau en présence d'eau. Ce dernier phénomène va entraîner à terme la fissuration voire la délamination du dépôt plasma. La ségrégation de phase et encapsulation observées au cours de la mise en œuvre des mélanges amidon plastifié/biopolyester peuvent dans ce cas être valorisées. L'obtention d'une couche de surface composée principalement de biopolyester peut en effet servir de couche de support permettant l'adhésion du dépôt. Au cours de la reprise en eau, le dépôt plasma devrait permettre de limiter la perméation d'eau et donc retarder et limiter la sorption d'eau de la matrice amylicée. L'influence du gonflement de la matrice amylicée sur la couche externe de plasma serait donc diminuée par la présence d'une couche intermédiaire biopolyester moins sujette au gonflement, et qui absorberait donc partiellement les contraintes de déformation engendrées par le matériau de cœur.

L'objectif étant de faire des dépôts plasma sur des mono-couches de biopolyesters, nous nous sommes attachés à l'évaluation des propriétés de systèmes simples biopolyesters/dépôt plasma au cours de la partie III.

La publication n°4 traite dans un premier temps des propriétés barrière de polyesters biodégradables, PCL, PLA, PHBV et PBAT, avec plusieurs épaisseurs de dépôts de type  $\text{SiO}_x$  et a-C:H. L'amélioration des propriétés barrière est évaluée par des mesures de perméabilité à l'eau et à l'oxygène permettant de différencier deux comportements différents. L'influence de la nature et de l'état physique du substrat sur les propriétés finales est soulignée. Ces propriétés barrière sont ensuite corrélées aux propriétés d'adhésion du dépôt, évaluées par test de fragmentation. L'étude du développement des fissures à la surface des dépôts soumis à une déformation contrôlée permet également de différencier deux comportements différents. Enfin les propriétés de surface des systèmes revêtus, en termes de rugosité, composition et hydrophobicité sont étudiées.

# Publication n°4: Amorphous hydrogenated carbon coatings on biodegradable polyesters

L. Bélard<sup>a</sup>, F. Poncin-Epaillard<sup>b</sup>, L. Avérous<sup>c</sup>, P. Dole<sup>a</sup>

<sup>a</sup> UMR INRA/ URCA (FARE), BP 1039, 51687 Reims Cedex 2 - France.

<sup>b</sup> PCI, CNRS UMR 6120, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans-France

<sup>c</sup> ECPM (LIPHT), ULP, 25 rue Becquerel 67087 Strasbourg Cedex 2 - France.

*Thin Solid Films, submitted*

## I. Abstract

a-C:H coatings were deposited on different biodegradable polyesters, PCL, PLA, PHBV and PBAT. The coated samples were tested in terms of barrier properties, fragmentation tests, roughness, surface composition and water contact angle measurements. Depending on the substrate, barrier and adhesion properties exhibit different behaviours. Barrier performances were slightly improved only for coated PCL and PHBV, with a barrier improvement factor for oxygen permeability equal to about 3. No improvement was detected for coated PLA and PBAT. The crack onset strain is also dependent on substrate, lying between 2 and 4% strain for coated PCL and PHBV, and inferior to 2% strain for coated PCL and PBAT. The various trends are assigned to the change in substrate nature, which induces different interface structure and composition. Deposition on rubbery substrates with high

chain mobility may also lead to different interphases, affecting in turn barrier properties, coating mechanical properties and surface hydrophobicity.

*Keywords* : biodegradable polyesters; amorphous hydrogenated carbon; barrier and adhesion properties; substrate influence

## II. Introduction

Over the last twenty years, there has been a growing interest in the field of biodegradable polymers to replace conventional synthetic polymers in short term applications such as, e.g., packaging. According to ASTM standard D-5488-94d, biodegradable means capable of undergoing decomposition into carbon dioxide, methane water, inorganic compounds, or biomass, the predominant mechanism being the enzymatic action of micro-organisms. The development potential of biodegradable polymers has attracted several companies and biodegradable polyesters are readily commercially available (Avérous 2004). Their mechanical properties can be comparable to those of classical polymers (Drumright & al. 2000, Kotnis & al. 1995, Avérous 2004) and they are easily processed by traditional polymer processing methods. For food packaging, a key property is the barrier performances of such materials. Their oxygen transmission rate is generally moderate compared to traditional polymers used in packaging applications (Butler & al. 1996, Rindlav-Westling & al. 1998, Lehermeier & al. 2001) and their water vapour transmission rate is, according to Shogren (1997), much higher than e.g. polyethylene which is considered as a good water barrier. To overcome this issue, one solution consists in the deposition of a dense plasma coating at the surface of the polyesters.

Amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) (Boutroy & al. 2006) and silicon oxide ( $\text{SiO}_x$ ) (Chatham 1996) plasma coatings are known to reduce gas permeabilities.  $\text{SiO}_x$  coatings (Inagaki & al. 1999, Hedenqvist & al. 2003) and a-C:H coatings (Boutroy & al. 2006) can be used for example as protective barriers for PET bottles and extend the shelf-life of packed products. The improvement is assigned to the high density of the coatings (Boutroy & al. 2006, Agres & al. 1996) which is affected by several factors such as deposition techniques and parameters, coatings structure and composition or coatings thickness (Abbas

& al. 2005b, Chatham 1996). However, gas transport properties through thin films are mainly dominated by defects size and density (Chatham 1996). High density coatings can induce crack patterns on the materials surface, due to build-up of internal compressive stresses inside the plasma coating (Vasquez-Borucki & al. 2000, Abbas & al. 2004, 2005b). Moreover, rough substrates require thicker coatings to maintain barrier properties, which lead to an increase in coatings density and promote cracking (Abbas & al. 2005b). These factors (substrate roughness, defects, coating density and thickness) are all likely to affect the mechanical properties of the coating, which are important since this coating undergoes strain, which can induce crack formations. In the case of multilayer systems such as plasma coated polymers, the stress undergone by the plasma film when the system is strained depends on the interfacial adhesion strength between the two layers.

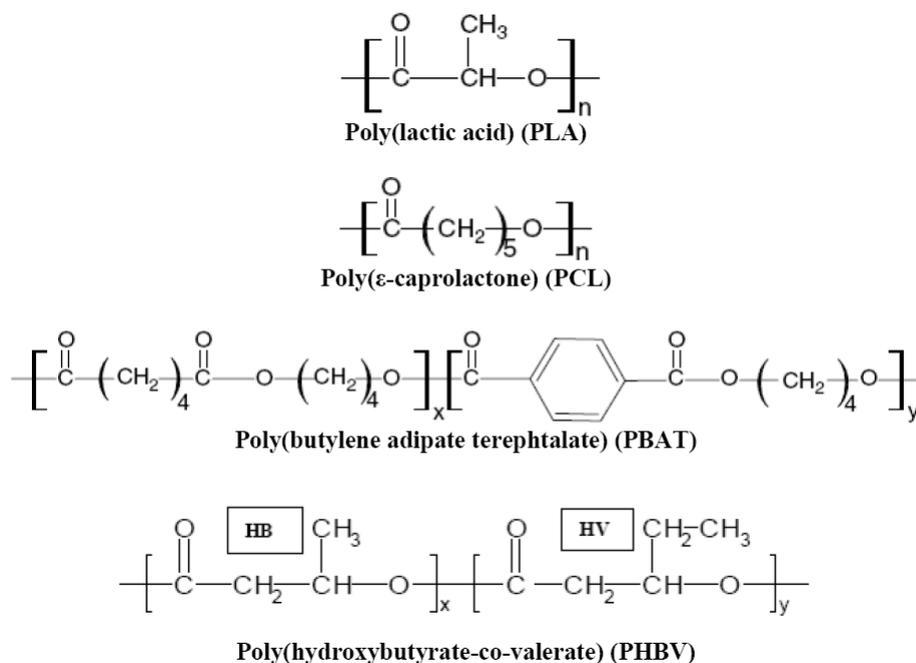
Since the last decade, a promising method has been developed to characterize this strength: the fragmentation test. This technique consists in the monitoring of the crack patterns developing at the surface of coated materials undergoing uniaxial tension (Leterrier 2003). The crack density is a function of the stress transfer at the interface between two layers. This density at saturation, i.e. when no additional cracks are formed with increasing strain, is evaluated by SEM or by optical microscopy and allows determination of the interfacial shear strength, which is related to adhesion between these two layers. This technique has been successfully used for determination of adhesion between  $\text{SiO}_x$  coatings and polymer substrates (Leterrier 2003), or DLC coatings on metallic substrates (Bentzon & al. 1995). Adhesion is strongly dependant on the substrate chemical structure, which plays a role in the composition of the plasma film/polymer interface (Leterrier 2003), and on the substrate mechanical properties (Tsubone & al. 2007, Leterrier & al. 1997).

When optimized, plasma coatings may then be efficient in improving gas barrier properties of biodegradable polyesters. Bichler & al. (1994) reported a barrier improvement factor of 2 for water vapour or oxygen transmission rates, in case of  $\text{SiO}_x$  coated polycaprolactone (PCL) or poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV).  $\text{SiO}_x$  coatings on poly(lactic acid) (PLA) however exhibited more promising improvements (Johansson 1997). To our knowledge, no report has been made on a-C:H-coated biopolyesters. The aim of this work is to evaluate the gas barrier properties of  $\text{SiO}_x$ - and a-C:H-coated biopolyesters by oxygen and water vapour permeability measurements, and investigate the influence of substrate nature on coatings properties. Plasma coatings are characterized by AFM experiments, XPS analyses and contact angle measurements and adhesion between the two layers is characterized by fragmentation tests.

### III. Materials and methods

#### III.1. Materials

Four different biodegradable polyesters are used in this study. Polycaprolactone (PCL: commercial grade CAPA 6250) was purchased from Solvay (United Kingdom). Poly(lactic acid) (PLA: 92% L-lactide and 8% meso-lactide) was obtained from Cargill-Dow Polymers LLC (USA). Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV: Biopol D400G, 8% HV) was kindly supplied by Monsanto (USA). Finally, poly(butylene adipate terephthalate) (PBAT: Eastar Bio 14766), was purchased from Eastman (USA). The chemical structures and properties of these polyesters are presented in Figure 1 and Table 1, respectively. Thermal properties of the four biopolyesters were given by Avérous (2004). PHBV and PLA molecular weights were determined in a previous study (Martin & al. 2001b). PCL molecular weight was determined in THF at 25°C and a flow rate of 1 mL.min<sup>-1</sup>, using a PL Gel Mixed D Shodex column (Japan). The elution volume was monitored by an IR differential refractometer (Waters 410, USA) and a multi-angle laser light scattering detector (MALLS, Wyatt Dawn DSP, USA). Data were analysed using the Millenium software (Waters, USA) and the result is expressed in polystyrene equivalents. Mechanical properties were measured according the protocol described in the present work (see §III.8.a).



**Figure 1: Chemical structures of biodegradable polyesters**

Material	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	Glass transition temperature (°C)	Melting point (°C)	Young's modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PCL	37,000 <sup>(3)</sup>	-61 <sup>(2)</sup>	65 <sup>(2)</sup>	300 <sup>(3)</sup>	12 <sup>(3)</sup>
PLA	150,000 <sup>(1)</sup>	58 <sup>(2)</sup>	152 <sup>(2)</sup>	1850 <sup>(3)</sup>	11 <sup>(3)</sup>
PHBV	310,000 <sup>(1)</sup>	5 <sup>(2)</sup>	153 <sup>(2)</sup>	820 <sup>(3)</sup>	13 <sup>(3)</sup>
PBAT	n.d.	-30 <sup>(2)</sup>	110-115 <sup>(2)</sup>	47 <sup>(3)</sup>	>500 <sup>(3)</sup>

**Table 1: Physical and mechanical properties of biodegradable polyesters; values taken from (1) Martin & al. (2001b), (2) Avérous (2004), (3) determined in this study**

### III.2. Sample preparation

PHBV and PBAT films were prepared by compression moulding in a GRASEBY Specac hydraulic press (Graseby-Specac Ltd., United Kingdom) at 170°C and 140°C, respectively. To obtain a smooth surface, PHBV was prepared between two glass plates, without pressure during one minute and under a pressure of 10 MPa during one minute. Because of high adhesion between PBAT and glass plates, PBAT was moulded between two

sheets of very smooth PET, without pressure during one minute in a first step and under a pressure of 20 MPa during one minute in a second step.

PCL films were prepared in two steps, as compression moulding of PCL granules led to a film with visible granule boundaries. PCL was so in a first step extruded at 70°C and 50 rpm in a single screw extruder (Scamex-France) equipped with a die punt. The screw is 220 mm length and the L/D ratio is equal to 11. Extrudates were in a second step compression moulded between two glass plates at 80°C, without initial pressure during two minutes and under 10 MPa pressure during the next two minutes.

PCL, PHBV and PBAT films having thicknesses of  $100 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$  and  $500 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$  were made using appropriate spacers.  $100 \mu\text{m}$  films were finally cut in 5 cm diameter samples for permeability analysis, whereas  $500 \mu\text{m}$  films were cut in H3 dumbbell specimens for fragmentation tests. The dumbbell specimens are 17 mm length and 4 mm width.

PLA films were extruded at 160°C and 40 rpm and calendered using a CAL 3.80 equipment (Scamex-France). The calendar consists in three 80 mm diameter and 50 mm width water cooled rollers. Thicknesses of  $500 \mu\text{m}$  and  $100 \mu\text{m}$  were obtained and cut to circular samples and H3 dumbbell specimens.

### III.3. SiO<sub>x</sub> and a-C:H plasma coatings

Plasma deposition of glass-like SiO<sub>x</sub> coatings were performed on PCL samples in a prototype having a volume of 6 m<sup>3</sup> and developed by Omicron, SNLS, AEI, Parnilleux and MES (France). The surfaces were first prepared during one minute under a pressure of  $4.7 \cdot 10^{-2}$  mbar using with O<sub>2</sub> (1000 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) and Ar (300 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) as a vector gas. Deposition was carried under a pressure of  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar using hexamethyldisiloxane HMDSO (125 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) as a precursor, mixed with O<sub>2</sub> (800 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) and Ar (100 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Gas mixtures were excited to plasma with an ECR discharge of 1860 W, while the substrate RF bias voltage was equal to 50V. Thicknesses of 20, 40, 60, 100 and 150 nm, measured by mechanical profilometry, were prepared by changing the deposition time. The temperature, monitored by internal indicators, did not exceed 30°C.

a-C:H plasma coatings were made using acetylene C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (30 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) as precursor, under a pressure of  $7 \cdot 10^{-2}$  mbar and using a RF discharge power of 20W. Additional information on the plasma chamber characteristics can be found in previously published study (Le Dû et al. 2007). Permeability samples were coated with 20, 40, 60, 100 and 150 nm

thicknesses a-C:H deposits, whereas 40, 60 and 100 nm thicknesses coatings were prepared on dumbbell specimens. Thicknesses were measured using mechanical profilometry.

### III.4. Permeability measurements

Reference, a-C:H - and SiO<sub>x</sub>- coated samples were sealed between two aluminium foil masks, purchased from Lippke GmbH (Germany), leaving an uncovered film area of 5 cm<sup>2</sup>. Araldite epoxy resin (Bostik-USA) was used to insure watertightness and airtightness at the contact zone between the films and the foil masks. The resin covered approximately a film surface of 1 cm<sup>2</sup>. The actual surfaces after deposition of epoxy resins were evaluated by optical analysis. Prior to analysis, the samples were stored and dried.

Water vapour transmission rate (WVTR) measurements were performed on a MOCON Permatran W 3/33 (Modern Controls Inc., USA). The water vapour gradient was set to 60% relative humidity (RH), the flow rate to 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> and the temperature to 23°C. The coated surface was put in contact with the permeant gas and conditioned during one hour before recording data. A film having a zero WVTR (aluminium foil, 100 µm thick) was also prepared. The low value obtained (0.4 g.m<sup>-2</sup>.day<sup>-1</sup>) was due to leakage and was subtracted from the data. Permeability values were calculated from WVTR data with the following equation:

$$Pe_{H_2O} = 4.28 * 10^{-7} \times \frac{5}{S} \times \frac{WVTR \times t}{\Delta HR} \quad (1)$$

where  $Pe_{H_2O}$  is the water vapour permeability (g.m.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>), WVTR the water vapour transmission rate (g.m<sup>-2</sup>.day<sup>-1</sup>), t the film thickness (m), S the surface after correction (cm<sup>2</sup>),  $\Delta HR$  the water vapour gradient (%).  $4.28 \cdot 10^{-7}$  is a numerical factor allowing conversion from the humidity gradient (%) to the water vapour partial pressure (Pa) at 23°C and from days to seconds. Measurements were taken after the WVTR value reached a steady state, generally after 24 hours.

Oxygen transmission rates (OTR) were performed on a MOCON Oxtran 2/21. Coated samples were conditioned for 40 hours in the cells before analysis. The coated surface was in contact with a 100% oxygen gaseous flow. A mixture of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> (between 2 and 5%) was flowing on the other side. Flow rates were equal to 10 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> in both cells. The relative humidity of both gases was set to 0%. A film with zero OTR (aluminium foil, 100 µm thick)

was tested and the value obtained ( $1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$ ) subtracted from the OTR data. Permeability values were computed from OTR measurements by:

$$Pe_{O_2} = 8.68 * 10^{-12} \times \frac{5}{S} \times \frac{OTR \times t}{\Delta P} \quad (2)$$

where  $Pe_{O_2}$  is the oxygen permeability ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ), OTR the oxygen transmission rate ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ),  $t$  the film thickness (cm),  $S$  the surface after correction ( $\text{cm}^2$ ),  $\Delta P$  the barometric pressure (mmHg) and  $8.68 \cdot 10^{-12}$  a numerical factor for converting day to second and expressing the barometric pressure in Pa.

For both permeabilities, the barrier improvement factor (BIF) is defined as follow:

$$BIF = \frac{Pe_{uncoated}}{Pe_{coated}} \quad (3)$$

where  $Pe_{coated}$  is the oxygen or water vapour permeability for the coated material, and  $Pe_{uncoated}$  the corresponding permeability for the uncoated sample.

### III.5. AFM analyses

Atomic Force Microscopy (AFM) analyses were performed on PCL, PLA, PHBV and PBAT reference samples, and on biopolyesters coated with 40, 60 and 100 nm a-C:H coatings to evaluate material roughness. The experiments were performed in tapping mode on a Nanoscope 3 AFM (VEECO Instruments Inc.-USA) equipped with a silicon tip.

### III.6. XPS analyses

For determination of the coatings composition, silicon wafers were introduced into the plasma chamber during the deposition process. These wafers were analyzed using an ESCALAB 250 (Thermo Electron-France) equipped with an Al  $K\alpha$  X-Ray source, with a depth analysis of about 10 nm. High resolution spectra with a step of 0.1 eV are taken in the C1s and O1s regions, and in the Si2p region in the case of  $\text{SiO}_x$  coatings.

### **III.7. Water contact angles measurements**

Water contact angles analyses were carried out on an OCA 20 goniometer (DataPhysics-USA). Water droplets of 1 $\mu$ L were deposited on PCL, PLA, PHBV and PBAT reference samples, as well as on biodegradable polyesters coated with 40, 60 and 100 nm a-C:H deposits. The evolution of the droplet shape was recorded during 30 s using a CCD camera. Contact angles were measured using SCA 20 software (DataPhysics-USA).

### **III.8. Fracture properties of a-C:H films**

#### **III.8.a. Tensile testing**

Uniaxial tensile tests were carried out at room temperature using a DY35XL (Adamel Lhomargy MTS-France) equipped with a 500N cell. Reference samples without coating were tested to determine the substrate mechanical properties at failure. Biopolyesters dumbbell specimens coated with 40, 60 and 100 nm a-C:H films were strained at a constant strain rate of 0.1 mm.min<sup>-1</sup> up to strains equal to 2, 4, 6, 8 and 10% when possible. Except PBAT coated samples which could be strained up to 10%, PLA samples could be strained up to around 6%, PCL samples up to around 8% and PHBV samples up to around 5% before failure.

#### **III.8.b. SEM analyses**

Prior to SEM analyses, strained samples were coated with an Au-Pd film to overcome charging effects in electronic microscopy. The film was prepared in a Fine Coat Ion Sputter JFC-1100 (JEOL-Japan). The current was set to 10 mA and the voltage to 1.1 kV. Deposition was carried out during 5 minutes.

Strained coated samples were analyzed in a JEOL JSM 6460 LA SEM (JEOL-Japan) at magnifications up to 5000, under a pressure of 10<sup>-6</sup> Pa. The crack density was determined at selected strains by dividing the number of counted cracks over a micrograph by the length of the micrograph. This density was then averaged over three micrographs.

## IV. Results and discussion

### IV.1. Barrier properties of SiO<sub>x</sub> coated PCL

SiO<sub>x</sub> coatings were first applied on PCL samples and the oxygen transmission rate as a function of coating thickness was analyzed to evaluate improvement in barrier properties. Oxygen permeability was then determined according to equation (2). The results obtained are presented on Figure 2.

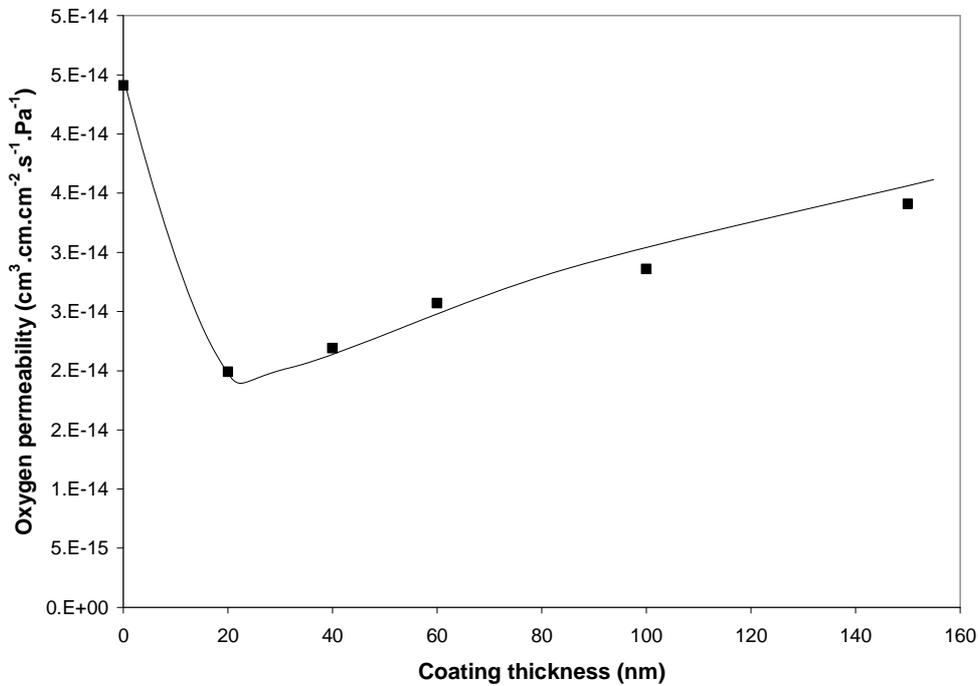


Figure 2: Oxygen permeability of SiO<sub>x</sub> coated PCL as a function of coating thickness

Silicon oxides coatings improve the barrier efficiency of the material, even at the lowest thickness tested. Oxygen permeability indeed decreases by a factor equal to 2.2, from  $4.41 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  for uncoated PCL to  $1.99 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  for PCL coated by 20 nm of SiO<sub>x</sub>. However, this improvement remains far inferior to the one reported by Johansson (1997) for SiO<sub>x</sub> coated PLA (barrier improvement factor BIF between 300 and 400) or by Chatham (BIF superior to 100 in the case of SiO<sub>x</sub> coated PET). Moreover, Figure 2 shows that increasing coating thickness leads to the BIF degradation. Oxygen permeability

increases with increasing coating thickness but remains however inferior to the one of uncoated PCL.

An explanation for the low improvement may be the coatings composition. XPS analyses were performed on PCL samples coated with 40, 60 and 150 nm silicon oxides. The results are summarized in Table 2.

Coating thickness (nm)	%O	%C	%Si	O/C	O/Si
0	26.2	73.8	0	0.36	-
40	49.4	17.4	33.3	2.8	1.5
60	46.3	24.0	29.7	1.9	1.6
150	45.0	26.4	28.7	1.7	1.6

**Table 2: Elemental surface composition of uncoated PCL and SiO<sub>x</sub> coated PCL determined by XPS**

Increasing plasma deposit thickness leads to an increase in carbon content, and a decrease in oxygen and silicon contents. Carbon introduction inside the silicon oxide coating tends to improve intrinsic mechanical properties of the plasma deposit and leads to a more ductile film. It also promotes adhesion between the substrate and the coating, as carbon creates covalent bonds with the polymer substrate. (Bieder & al. 2007). However, an increased carbon content has a detrimental effect on barrier properties, the film generally becoming less dense (Bieder & al. 2007) and the impurities amount is increased, because the carbon is involved in the formation of byproduct gases (Erlat & al. 1999).

The important carbon amount might then explain the lack of permeability improvement. This content can be controlled through some deposition parameters such as O<sub>2</sub>/HMDSO ratio, gases flow rates or discharge power. a-C:H deposits are also known for their barrier properties and the rest of this work will be focussed on these coatings.

## **IV.2. Barrier properties of a-C:H-coated biopolyesters**

a-C:H-coated biopolyesters OTR were measured for several coating thicknesses and substrates nature. Figure 3 shows the oxygen permeabilities, calculated through Equation 2, while corresponding BIFs are presented in Table 3.

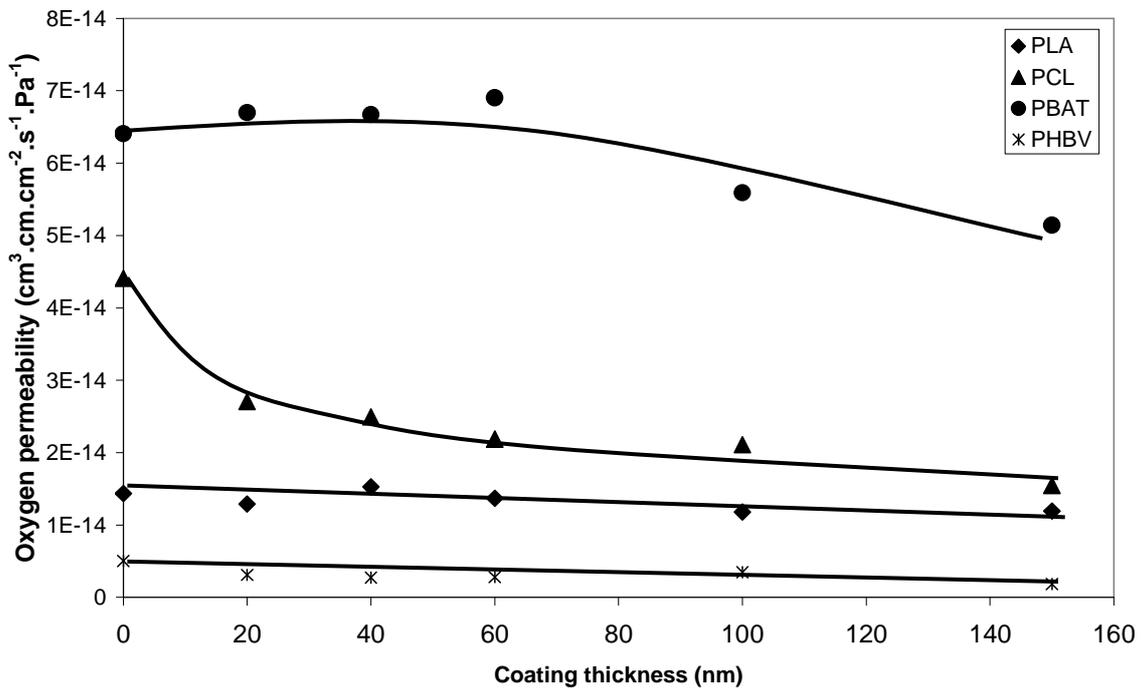
Material		PCL						PLA					
		a-C:H coating thickness (nm)											
		0	20	40	60	100	150	0	20	40	60	100	150
BIF	O <sub>2</sub>	1	1.6	1.8	2	2.1	2.9	1	1.1	0.9	1	1.2	1.2
	H <sub>2</sub> O	1	0.9	0.9	1	0.8	0.9	1	1	1	n.d.	0.9	0.8

Material		PBAT						PHBV					
		a-C:H coating thickness (nm)											
		0	20	40	60	100	150	0	20	40	60	100	150
BIF	O <sub>2</sub>	1	1	1	0.9	1.1	1.2	1	1.6	1.8	1.8	1.4	2.7
	H <sub>2</sub> O	1	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1	0.6	0.7	0.7	0.8	1.3

n.d. means not determined

**Table 3: Barrier improvement factors for oxygen and water vapour permeabilities as a function of coating thickness and substrates**



**Figure 3: Oxygen permeability of a-C:H-coated biopolyesters as a function of coating thickness and substrates**

In the case of a-C:H-coated biopolyesters, two trends are observed. On the one hand, PLA and PBAT coated samples do not show any barrier improvement, even with coatings as

thick as 150 nm. On the other hand, PCL and PHBV coated samples show a slight improvement of their oxygen permeability, with an increasing BIF with increasing coating thickness. At 150 nm coating thickness, both materials exhibit a BIF close to 3. Improvement of barrier properties with increasing thickness is well known (Abbas & al. 2005b, Chatham 1996). Generally, gas permeation rate initially decreases rapidly and remains nearly constant beyond a critical thickness. It should be noted that in our case, this critical thickness may not have been reached for PCL and PHBV. BIF continuously decreases with increasing coating thickness. This improvement is in agreement with the parallel-type model used to describe the transport of small molecules through bilayer materials according Equation 4 where  $h$ ,  $h_c$  and  $h_s$  are the coated film, the coating and the substrate thicknesses, and  $P$ ,  $P_c$  and  $P_s$  their respective permeabilities. The BIFs are however much lower than those reported in other studies (Boutroy & al. 2006).

$$\frac{h}{Pe} = \frac{h_c}{Pe_c} + \frac{h_s}{Pe_s} \quad (4)$$

WVTR measurements were also performed on the same samples. Permeabilities were then calculated according to Equation 1. Results obtained are presented on Figure 4, and the corresponding BIFs in Table 3.

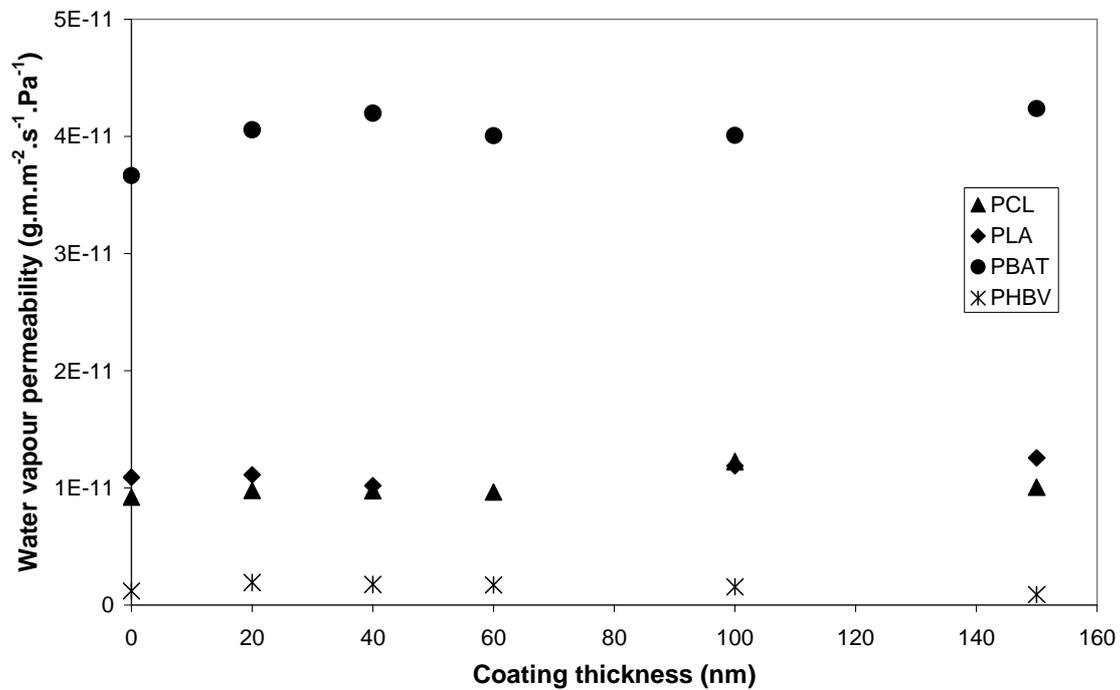


Figure 4: Water vapour permeability of a-C:H-coated biopolyesters as a function of coating thickness and substrates

Contrary to oxygen permeability results, all polyesters behave in a similar way regarding water vapour permeability. No improvement was obtained whatever the coating thickness. The permeation through polymer films is affected by the permeant size. The volume difference between O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O may explain the differences obtained between both permeabilities. Water vapour molecules being smaller, their diffusion should be easier. If the coating density is not high enough, the smaller molecules may not be slowed down and the coated film will then act like the uncoated one. Other authors (Erlat & al. 1999) have shown differences between water vapour and oxygen BIFs. However, when the transport of permeants is controlled by defects and not by the “solubility-diffusion” mechanism, these BIFs are of the same order of magnitude (Da Silva Sobrinho & al. 1998, Chatham 1996

The different trends observed, particularly concerning oxygen permeability, may be assigned to the properties of the substrate. In fact, due to the difference in chemical structure between the different biopolyesters, the interface between the substrate and the a-C:H coating most probably has a different structure, particularly when looking at the nature and density of covalent bonds. Moreover, the biopolyesters are in the rubbery state during the deposition process, except PLA. The high chain mobility may also influence the interphase composition, the interactions between the substrate and the plasma reactive species being more important. This interphase may be more important than the one obtained with polymers in the rubbery state, such as PET with a glass transition temperature of 120°C. This explanation can be acceptable for PLA, as this polymer has a low T<sub>g</sub> and the chains mobility might be sufficient for the interphase to be affected. Permeability properties being dependent on adhesion between the coating and the substrate, the interfacial shear strength should also be altered.

### **IV.3. Adhesion between plasma coating and polymer substrate**

The adhesion between the two layers was investigated using the fragmentation method. Samples were uniaxially deformed at given strains and monitored with SEM observations. Table 4 presents typical micrographs. It should first be noted that the deposition of a thin film at the biopolyester surface seems to lower the mechanical properties compared to uncoated references. Elongations at break were lowered by about 1.5 for PCL and about 2 for PHBV and PLA samples. a-C:H coating is a more brittle material than the flexible polymer substrate. It may be assumed that coatings failure, occurring at lower strains, induce microcracks at the polymer surface. With increasing strain, these microcracks may extend and

induce premature failure of the substrate. This makes it difficult to perform fragmentation tests at high strains on the coated materials.

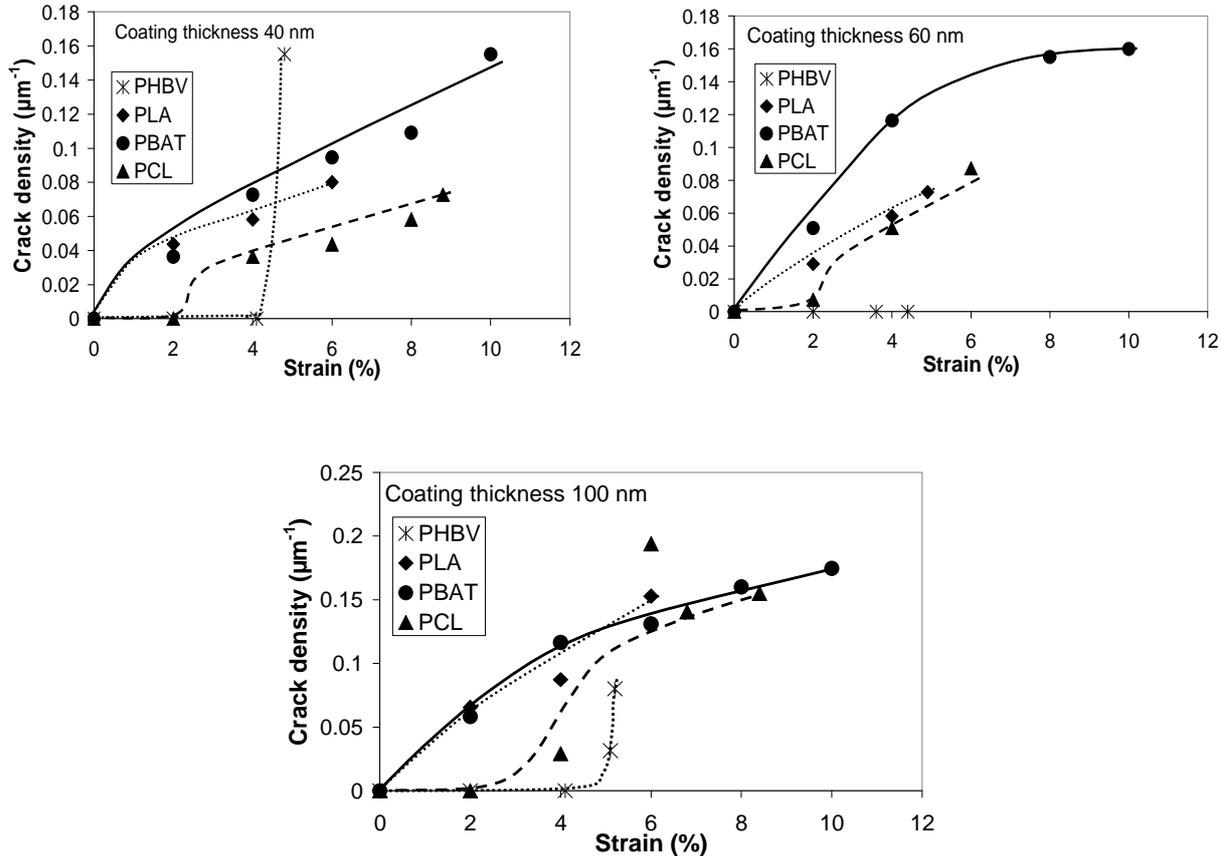
As expected, all samples exhibit cracks according to the stretch direction. Horizontal buckling, parallel to the stretch direction, may also appear at the higher strains (e.g., PBAT coated samples at 10% strain), due to Poisson's ratio differences between both materials (Leterrier 2003). Qualitatively, one major discrepancy appears on a one side, between a-C:H-coated PCL or PHBV, and, on the other side PLA or PBAT. For PCL and PHBV, straining at 2% did not induce visible cracks. In the case of PLA and PBAT, crack onset strain is lower than 2%, as cracks are already seen in 2% strain micrographs. Moreover, cracks are more numerous and closer to each other for this two substrates.

		PCL			PLA					
Coating thickness (nm)	40		strain 2%		strain 8.8%	40		strain 2%		strain 6%
	60		strain 2%		strain 6%	60		strain 2%		strain 4.9%
	100		strain 2%		strain 8.4%	100		strain 2%		strain 6%
	-----									
	PBAT									
	Coating thickness (nm)	40		strain 2%		strain 10%	40		strain 2%	
60			strain 2%		strain 10%	60		strain 2%		strain 4.4%
100			strain 2%		strain 10%	100		strain 2%		strain 5.2%

Table 4: SEM micrographs. Crack patterns with increasing strain on different a-C:H coated biopolyesters.

Magnification: X 1000.

To quantify the interfacial shear strength, a key parameter is the average fragment length at saturation, i.e. the average spacing between two cracks at saturation, when a strain increase does not induce additional cracks and the crack density saturation is reached. Calculated crack densities are presented in Figure 5.

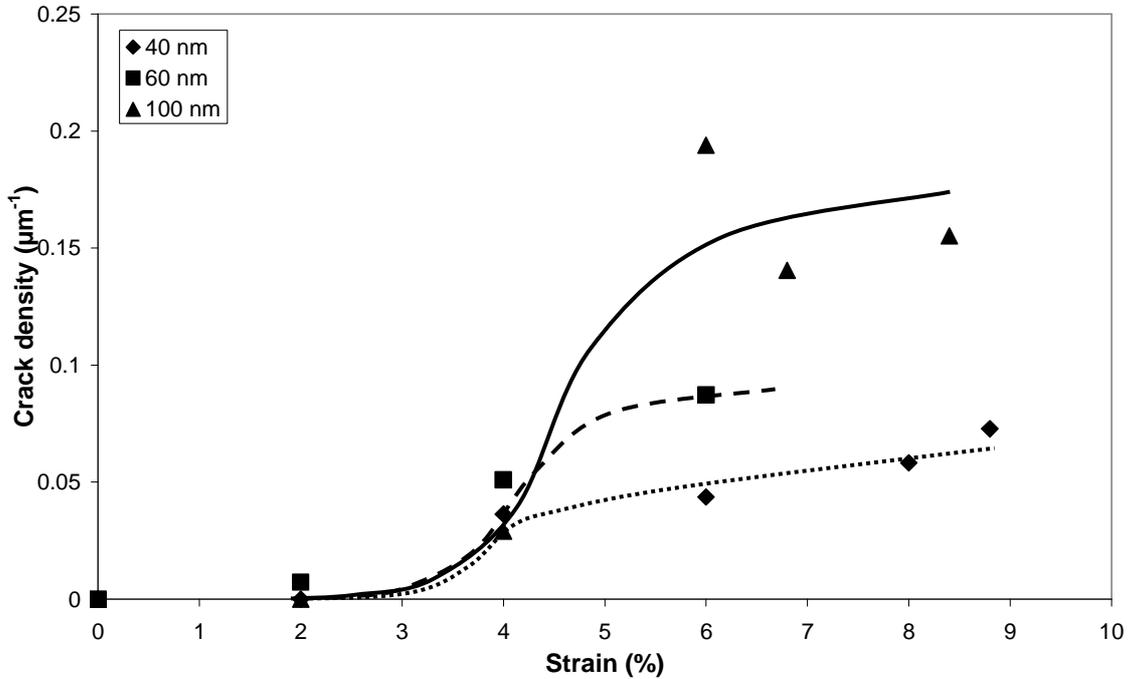


**Figure 5: Crack density as a function of strain for several coating thicknesses and biodegradable polyesters**

As seen on Figure 5, the crack density did not reach saturation in the low strain range available before failure of the polymer substrates and this does not allow determination of interfacial shear strength. However, the qualitative observations based on Table 4 are in agreement with the crack density measurements. At 2% strain, the apparent crack density for a-C:H coated PHBV and PCL is equal to 0 (except for PLC coated by 60 nm of a-C:H deposits where few thin cracks could be observed), whereas for a-C:H coated PLA and PHBV, this density is already equal to about  $4 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ . The coatings exhibiting the highest crack onset strain are those also exhibiting a slight improvement in oxygen permeability,

namely PCL and PHBV. Both experiments support the assumption that the interphase composition is strongly influenced by the substrate.

Coatings thickness also plays a role on crack density as seen on Figure 6 in the case of a-C:H-coated PCL.



**Figure 6: Crack density as a function of applied strain for a-C:H-coated PCL**

As seen in Figure 5 and confirmed in Figure 6, in case of a-C:H-coated PCL, the coating exhibit no cracks when strained under 2%. The crack onset strain seems to lie between 2 and 4% strain. However the increased crack density at the same strain with higher coating thickness indicates that compressive internal stresses accumulate during the deposition process inside the coatings (Abbas & al. 2005b). If high enough, these stresses may promote microcracks formation inside the coatings, thus diminishing their cohesive internal strength. This highlights the fact that if increased thickness is desirable for improved barrier properties, this is detrimental to the mechanical resistance of the coated material. Barrier properties will be maintained only if the coating retains its integrity. In packaging applications, both properties are of importance in use conditions. A compromise has then to be found to fulfill both expectations.

## IV.4. Coatings surface analysis

### IV.4.a. Substrate and coating roughness by AFM analyses

Substrate and coating roughness was investigated by AFM analyses. Figure 7 show the corresponding results.

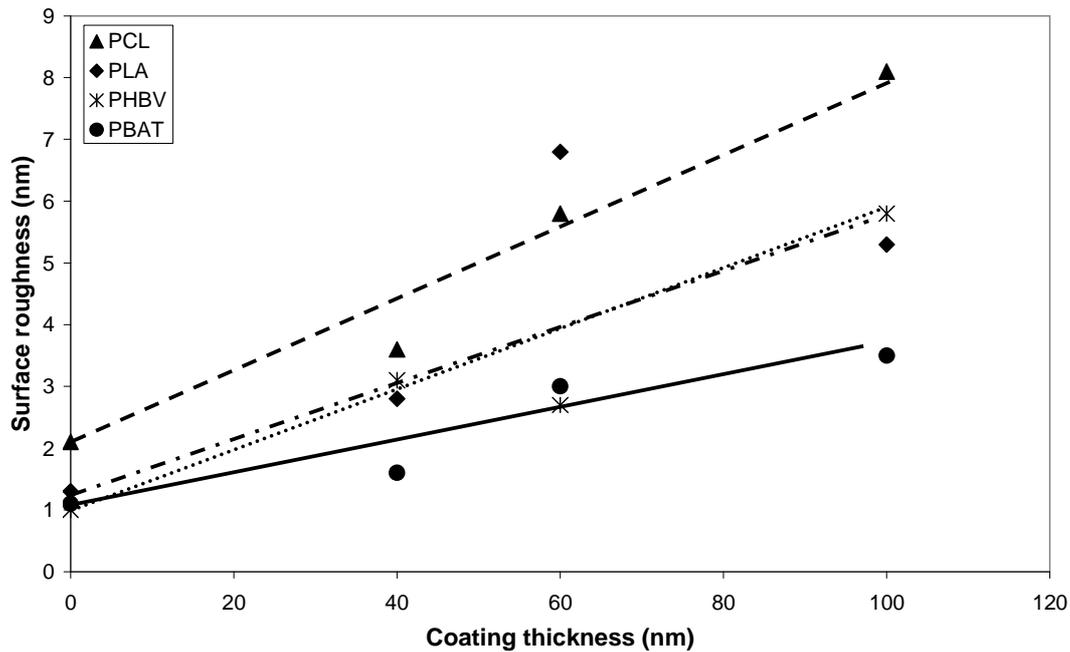


Figure 7: RMS surface roughness as a function of coating thickness for different biodegradable polyesters

Prior to deposition, all substrates exhibit a surface roughness inferior to 2 nm. The lowest coating thickness used in this study (20 nm) should then covered completely and uniformly the different substrates. This confirms that the adhesion and permeability properties observed for the various coated biopolyesters can be attributed to the substrate nature and the interphase composition and not to a non-uniform surface coverage.

The sample roughness increases with increased coating thickness. This behaviour was observed for plasma deposition under atmospheric pressure (Kodama & al. 2006). However under lower pressures, the roughness has been reported to remain approximately constant with increasing coating thickness for deposition on smooth surfaces (Salvadori & al. 2006). In our case, the surface roughness seems to increase monotonously but remains however lower than 10 nm, even with 150 nm coating thickness.

#### IV.4.b. Surface composition by XPS analysis

Coatings elemental composition was determined by XPS analysis, for a-C:H coatings deposited on silicon wafers. Coatings elemental compositions are given in Table 5. High resolution spectra were taken close to 285 eV (C1s). Figure 8 shows some corresponding results.

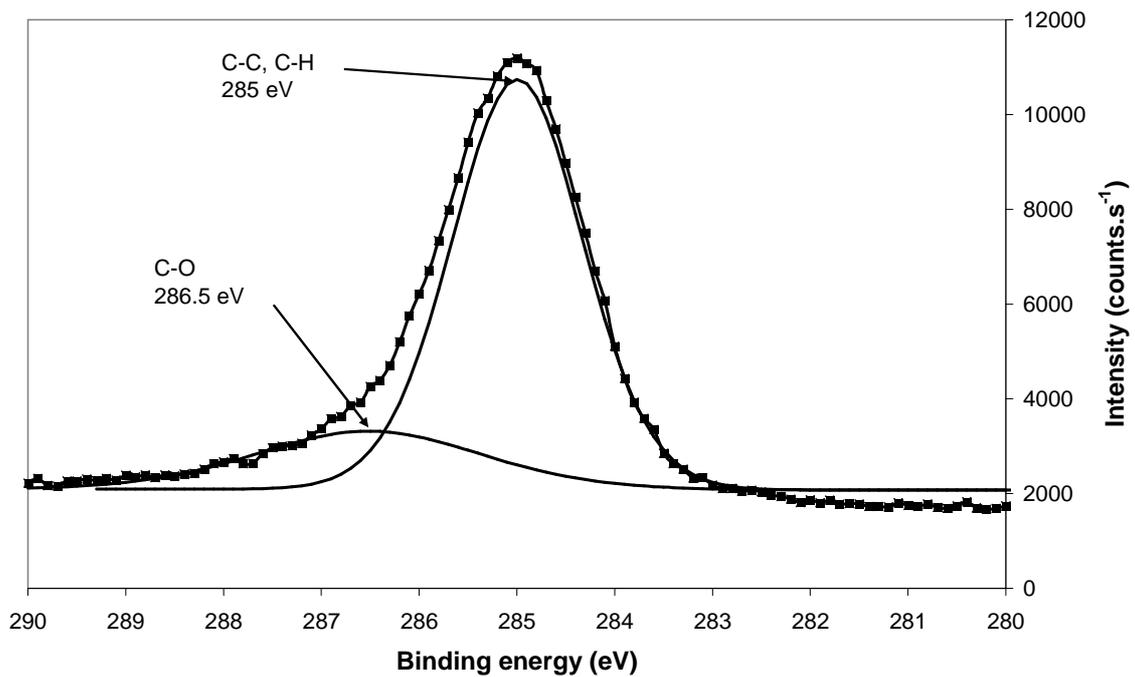


Figure 8: XPS high resolution C1s spectrum of a 60 nm thick a-C:H coating on silicon wafer

Coating thickness (nm)	%O	%C
20	10.9	89.1
40	11.1	88.9
60	11.7	88.3
100	13.0	87.0
150	13.3	86.7

Table 5: Elemental composition of a-C:H coatings

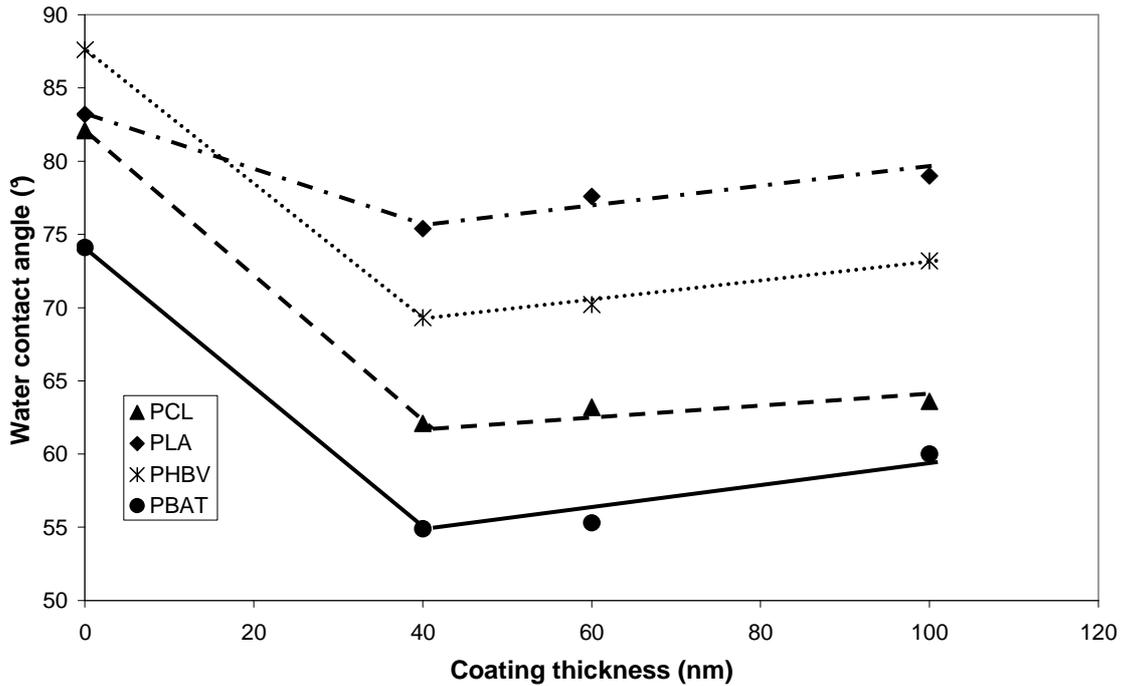
C1s peaks can be decomposed in two peaks. The most intense one, at a binding energy of 285 eV, is due to C-C and C-H bonds, corresponding to the plasma-polymer structure. A

second peak is found at a binding energy of 286.5 eV and is attributed to the presence of C-O bonds. Inclusion of oxygen at the surface of the coatings is quite surprising because the gases used during a-C:H plasma deposition do not contain this element. But, this has already been observed by Le Dû & al. (2007) and can be explained by surface oxidation after the sample removal from the plasma chamber, as XPS experiments were carried out a few days after deposition and coated samples were stored under ambient atmosphere. The oxygen content increases with increasing coating thickness, suggesting a more important oxidation. Decomposition of C1s peaks confirm this assumption, the proportion of C-O bonds increasing with thicker coatings. Increasing thickness may lead to a more important specific surface for oxidation and explains the higher C-O content.

The surface composition varies with deposition time. The change in composition may have an effect on coatings properties. Introduction of heteroatoms inside the dense diamond-like structure leads to a lower density by breaking the continuous C-C network and could impact the barrier and the mechanical properties (Kodama & al. 2006, Abbas & al. 2005b). Surface hydrophobicity must also be influenced and then, water contact angles measurements were carried out.

#### **IV.4.c. Water contact angle measurements**

a-C:H coated biopolyesters, with coatings thicknesses equal to 40, 60 and 100 nm, were tested using contact angle measurements. These coatings have different surface compositions. Figure 9 shows the results for the four different biopolyesters substrates.



**Figure 9: Water contact angles as a function of a-C:H coating thickness for different biodegradable polyesters**

Deposition of a-C:H coatings leads in our case to a more pronounced hydrophilic character of the material, whatever the nature of the substrate or the coating thickness. This is not unexpected since the tested biodegradable polyesters are known for their hydrophobic behaviour (Avérous 2004). However the coatings are oxidized and the polar C-O bonds at the coatings surface explain the decrease in water contact angles between uncoated and coated samples.

The water contact angles increase with increasing coating thickness. The increased oxygen content with increased coating thickness should lead to a more pronounced hydrophilic behaviour. However this is counterbalanced by the roughness. As the surface roughness increases with thicker coatings, the water droplets tend to spread less and the water contact angles increase.

Water contact angles also exhibit a dependence on substrate. This supports the fact that the interphase depends on the substrate nature. As the coating grows on different substrate, the interface is structurally different between the biopolyesters and affects further growth of the deposit, which will then has a different water affinity.

## V. Conclusion

$\text{SiO}_x$ - and a-C:H-coated biodegradable polyesters were prepared using plasma enhanced chemical vapour deposition. Coated films were characterized in terms of gas barrier properties, adhesion between the two layers, roughness, composition and surface hydrophobicity.

Under the same deposition conditions, only coated PCL and PHBV exhibit an improvement in their gas barrier properties. However only oxygen permeability was improved, and for all coated biopolyesters, no improvement in water vapour permeability was obtained. Coated PCL and PHBV also exhibit a higher crack onset strain than coated PLA and PBAT. The less brittle coatings are those improving the gas barrier properties.

Permeability measurements, fragmentation tests and water contact angle analyses give evidence that the substrate has a strong influence on the coated material. The interphase is different from one substrate to another and affects the final properties. The interphase may also be influenced by the substrate physical state, as the biodegradable polyesters are in the rubbery state, or close to the glass transition temperature. The higher polymer chain mobility gives rise to stronger interactions between substrate and plasma reactive species and so affects the interphase size and composition.

The various behaviours point out the need for coating parameters optimization for each biopolyester/protective deposit association. However, due to the lack of improvement in barrier properties observed for  $\text{SiO}_x$  or a-C:H coatings, even with 150 nm thick coatings, others solutions should be envisaged to improve biopolyester barrier performances. One of them is the deposition of plasma gradient coatings. The first layer could give good adhesion with the various substrates while the upper layer, produced by the introduction of a different plasma precursor, would improve the barrier properties.

## Discussion et commentaires

Les dépôts plasma ont été évalués sur différents polyesters biodégradables en termes notamment de barrières à l'eau et à l'oxygène, et d'adhésion. Les propriétés barrière n'ont été améliorées que pour deux polyesters biodégradables, le PCL et le PHBV, et ce dès la déposition d'une couche de 20 nm de dépôt a-C:H. Cependant cette amélioration n'a été obtenue que pour la perméation d'oxygène. Dans le cas de la perméation d'eau, quel que soit le substrat considéré, aucune amélioration n'a été notée quelles que soient les épaisseurs de polymère plasma déposées.

Les propriétés d'adhésion ont montré qu'au cours d'un test de fragmentation, l'apparition des premières fissures à la surface des dépôts plasma se faisait entre 2 et 4% dans le cas des substrats PCL et PHBV, et à une déformation inférieure pour les substrats PLA et PBAT. Les dépôts les plus fragiles sont également ceux pour lesquels aucune amélioration de propriétés barrière n'a été relevée.

Les mesures d'angles de contact ont mis en évidence des différences d'hydrophobicité de surface entre les divers substrats revêtus, ce qui suggère que ces dépôts, bien que réalisés dans des conditions identiques, ont des compositions ou des structures différentes.

Ces diverses expériences ont permis de mettre en évidence l'influence de la nature du substrat sur les propriétés finales du matériau revêtu. En effet, selon le substrat, la structure des premières couches de plasma déposées diffère, notamment en termes de nature et de densité de liaisons covalentes entre le substrat et les espèces réactives du plasma. Les couches déposées ultérieurement voient leur structure affectée par celle de l'interface, ce qui conduit à des dépôts, et donc des comportements, différents. Par ailleurs, à l'exception du PLA (état vitreux), les polyesters étudiés sont à l'état caoutchoutique lors de la phase de dépôt ce qui entraîne une mobilité importante des chaînes, celles-ci pouvant se réorganiser à l'interface avec le dépôt plasma et augmenter les paramètres d'interaction. Dans le cas du PLA, bien que ce polymère soit dans un état vitreux, sa  $T_g$  est proche de la température ambiante. Le bombardement des espèces réactives du plasma génère un échauffement de surface augmentant la mobilité des chaînes de PLA et modifiant ainsi l'interphase. Cette interphase modifiée peut expliquer le manque d'amélioration des propriétés barrière, amélioration

pourtant constatée dans le cas de dépôts plasmas sur d'autres polymères tels que le PET mais ce dernier a une température de transition vitreuse supérieure à celle du PLA.

Dans le cas des polyesters souples, le gain de propriétés barrière à l'eau est faible. Dans de telles conditions, la matrice amyliée ne sera pas suffisamment protégée de l'eau et le mélange amidon plastifié/biopolyester perdra ses propriétés d'usages. Si l'intérêt du dépôt plasma n'est pas remis en cause, l'adéquation entre le couple biopolyester/dépôt carbone choisi peut être discutée. Compte tenu des faibles températures de transition vitreuse des substrats retenus, il serait envisageable de déposer un revêtement a-C:H sur des polyesters biodégradables présentant des  $T_g$  plus importantes. Parmi ceux-ci, des copolyesters aromatiques ou aliphatiques à haute  $T_g$  peuvent s'avérer intéressants.

Par ailleurs, si les dépôts  $SiO_x$  ou a-C:H testés dans notre cas n'ont pas apporté l'amélioration escomptée, d'autres types de dépôts plasmas peuvent être envisagés. Compte tenu de la nature souple de nos substrats, des dépôts plasmas à gradient de composition seraient une alternative intéressante. Ces dépôts sont obtenus par l'introduction d'une seconde espèce précurseur du plasma dans la chambre de dépôt au cours du procédé de déposition afin de modifier la structure et la composition des couches externes. On peut ainsi envisager de déposer une couche souple assurant l'adhésion entre le substrat et le dépôt, puis dans un deuxième temps, déposer une couche dense apportant les propriétés barrière recherchées et dont la composition ne serait plus affectée par la nature du substrat grâce à la première couche d'isolation plasma.

# Conclusions et perspectives

## Conclusions générales

L'amidon est un matériau susceptible d'être utilisé comme produit de substitution de polymères conventionnels dans des applications à courte durée de vie, telles que l'emballage alimentaire et ceci dans un contexte d'environnement durable. Cependant son développement se heurte au problème de sa forte hydrophilie. Les stratégies développées pour pallier ce problème sont généralement limitées, soit en terme d'éco-toxicité et de surcoût (modification chimique), soit en terme de tenue à forte humidité relative (association avec des polyesters dégradables). Cette étude visait donc à développer une nouvelle stratégie d'hydrophobation de mélanges à base d'amidon plastifié.

Notre stratégie d'approche s'est décomposée en trois parties distinctes :

1. l'optimisation de la formation de morphologies particulières, liées à la ségrégation de la phase dispersée en surface, développée au cours de la mise en œuvre des mélanges amidon plastifié/biopolyesters
2. l'étude des propriétés de transport de l'eau engendrées par ces morphologies
3. l'amélioration des propriétés barrière aux gaz par dépôts plasmas

La première partie de ce travail a consisté à étudier la séparation de phase se produisant dans des mélanges peu compatibles amidon plastifié/polycaprolactone. Au cours de la mise en œuvre de ces mélanges, un phénomène d'encapsulation se produit et conduit à l'obtention d'une couche de surface enrichie en biopolyester. L'étude de ce phénomène au cours d'un procédé d'extrusion en filière à profilés plats a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres du mélange sur l'intensité de l'enrichissement de surface. En fonction de la masse moléculaire du PCL employé, et donc de la viscosité à l'état fondu du biopolyester, divers modes d'enrichissement sont obtenus. Le phénomène d'encapsulation n'est pas détecté pour des masses moléculaires supérieures à  $60.000 \text{ g.mol}^{-1}$  et devient au contraire très important lorsque ces masses sont inférieures à  $37.000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Entre ces deux extrêmes, le phénomène d'enrichissement de surface montre une composante cinétique, lié au

temps de séjour dans la filière à profilé plat. Les divers enrichissements obtenus ont été corrélés aux variations de comportement rhéologique du mélange, évalué par la mesure en ligne de sa viscosité apparente. Le passage d'un comportement rhéologique de type amidon plastifié, dépendant de la vitesse de cisaillement appliquée, à un comportement de type polyester, indépendant de cette vitesse de cisaillement, caractérise en effet les divers modes d'enrichissement observés. Cette corrélation a permis de proposer un critère prédictif de l'intensité de l'enrichissement de surface par la connaissance des caractéristiques rhéologiques du mélange étudié.

Cette approche reste macroscopique, et ne permet notamment pas d'examiner précisément les phénomènes visqueux à l'interface entre l'amidon plastifié et le polyester. Une approche numérique a été proposée afin de corréler l'enrichissement de surface à la différence de viscosité s'établissant aux interfaces. Le modèle utilisé ne permet cependant pas de dégager de tendances particulières.

Les morphologies spécifiques de type pseudo-multicouches obtenues par extrusion et injection sont susceptibles de conférer des propriétés particulières aux mélanges. La présence d'une couche de surface hydrophobe de PCL peut notamment influencer les propriétés de sorption et de diffusion de l'eau. Nous nous sommes donc attachés à évaluer les propriétés de transport de l'eau dans ces mélanges par imagerie RMN (IRM). Les mélanges ainsi que l'amidon plastifié référence montrent un changement de mécanisme diffusif en fonction de l'humidité relative environnementale. Le mécanisme, fickien en deçà de 70% RH, est limité par la convection pour des humidités relatives supérieures, puis par la plastification de la matrice dans le cas d'un contact liquide/solide. L'addition du polyester influence la cinétique de diffusion lorsque celle-ci est limitée par la convection (le mécanisme fickien n'ayant pas été étudié compte tenu des limitations techniques de l'IRM du liquide). La sorption d'eau à l'équilibre est dans tous les cas modifiée, et ce de manière plus importante que généralement rapportée. Dans notre cas, il semble que, outre un effet de dilution dû à l'addition du polyester hydrophobe, un effet de la morphologie intervient également. Le biopolyester semble réduire « physiquement » le gonflement de la matrice amyliacée et contribue à diminuer la concentration en eau. Cet effet morphologique peut être attribué soit à un effet de surface (phénomène d'encapsulation), voire au développement d'une structure particulière au cœur du matériau liée à une morphologie spécifique.

Bien que l'obtention des surfaces enrichies en PCL conduise à une diminution significative de la teneur en eau à l'équilibre et contribue à limiter les cinétiques de sorption, les dépôts plasma semblent être des approches pertinentes dans l'amélioration des propriétés barrière, comme en témoigne les gains obtenus et rapportés par l'étude bibliographique, dans le cas de substrats PET. La dernière étape de ce travail s'est donc concentrée sur les propriétés de perméabilité aux gaz de systèmes modèles biopolyesters/dépôts carbone, une association peu étudiée jusqu'à présent dans le domaine des matériaux biodégradables. L'étude s'est portée sur l'influence du substrat sur les propriétés barrière des objets revêtus, en faisant varier la nature de ces substrats. Les analyses effectuées ont mis en évidence le fort impact des biopolyesters sur les propriétés des dépôts. Les propriétés barrière à l'eau ne sont pas améliorées et semblent in fine, insuffisantes pour envisager une application en emballage alimentaire avec de fortes concentrations en eau. Ces biopolyesters conduisent à des gradients de composition des revêtements dans leur épaisseur, ce qui indique la formation d'interphases importantes. Les substrats choisis semblent se comporter non pas comme un polyester « modèle » de type PET, mais ont un comportement plutôt de type élastomère. Leur mobilité conduit à des interactions importantes avec les espèces réactives du plasma, d'où un impact non négligeable sur la structure et la composition des dépôts. Il semble donc nécessaire d'optimiser le couple biopolyester/dépôt plasma, notamment en termes de mobilité du substrat et de paramètres de déposition.

L'un des intérêts de la couche superficielle riche en biopolyester est de limiter l'impact du gonflement de la matrice amyliée sur la cohésion du dépôt plasma fragile, en présence de fortes concentrations en eau. Cette limitation semble être apportée par la combinaison de plusieurs effets morphologiques : la création de gradients de composition en biopolyester (phénomène d'encapsulation) lors des procédés de mise en œuvre, et la formation de morphologies spécifiques dans la masse du matériau. Le dépôt de couches plasma sur des substrats constitués uniquement de polyesters biodégradables pose cependant des difficultés, compte tenu du comportement élastomérique de ces substrats. Il conviendrait donc d'appréhender les dépôts plasmas sur des matériaux mélanges, afin de limiter efficacement le gonflement matriciel et de réaliser les dépôts plasma sur des substrats ayant une surface de composition mixte amidon plastifié/biopolyester.

## Perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette étude soulèvent plusieurs questions. L'apport de morphologies particulières sur les propriétés de transport de l'eau a été mis en avant au cours de ce travail. Les perspectives qui s'offrent alors portent essentiellement sur une meilleure connaissance de leur formation, ainsi que sur leur contrôle, en vue de l'obtention de matériaux présentant une morphologie adaptée.

- D'un point de vue process, l'étude réalisée en extrusion en filière à profilé plat pourrait être étendue à l'injection. Le changement de procédé de mise en œuvre conduirait à de nouveaux gradients de variables d'état (pression, cisaillement et température) et à d'autres états rhéologiques du mélange. L'extrusion réalisée en filière plate a permis d'apporter des éclaircissements sur ce phénomène d'un point de vue rhéologique. Les expériences réalisées dans ce travail montrent d'ores et déjà que l'intensité de l'enrichissement de surface est plus importante dans le cadre de l'injection, et que cet enrichissement peut être obtenu pour des formulations contenant un biopolyester de masse molaire plus élevée.
- Les morphologies réelles obtenues en extrusion et en injection restent méconnues. Leur effet sur les propriétés de transport de l'eau a été mis en avant par l'étude IRM. Les deux morphologies font appel à deux échelles distinctes (macroscopique pour le phénomène d'encapsulation, locale dans le cas des morphologies de cœur). Il serait intéressant de caractériser ces morphologies et leur impact respectif sur le gonflement du matériau, en fonction des paramètres de process.
- La mobilité à l'état fondu à l'interface entre les phases polymères semble être un facteur prépondérant dans l'obtention de morphologies spécifiques au cours des étapes de mise en œuvre. Une meilleure connaissance de ces phénomènes interfaciaux, par exemple par le développement de modèles rhéologiques adaptés aux diverses échelles d'intérêt (microscopique en entrée de filière puis macroscopique lors de l'obtention des matériaux multicouches), pourrait permettre un meilleur contrôle des structures finales.
- La problématique posée par des substrats caoutchoutiques biopolyesters dans le cadre des dépôts plasma nécessiterait également d'autres investigations. La mobilité de ces substrats est en effet un facteur prépondérant sur la structure et la composition des dépôts. Une meilleure compréhension de l'influence du substrat sur la formation des

interphases permettrait de tenir compte des caractéristiques des substrats afin d'envisager une amélioration des propriétés barrière. Ceci pourrait être fait en poursuivant l'approche développée dans le présent travail, en faisant varier des paramètres de substrat ( $T_g$ , cristallinité, composition chimique...) plutôt que des conditions de déposition plasma.

## Références bibliographiques

Abbas G.A., McLaughlin J.A. et Harkin-Jones E. (2004). A study of ta-C, a-C:H and Si-a:C:H thin films on polymer substrates as a gas barrier. *Diamond and Related Materials*, **13(4-8)**, 1342-1345.

Abbas G.A., Roy S.S., Papakonstantinou P. et McLaughlin J.A. (2005a). Structural investigation and gas barrier performance of diamond-like carbon based films on polymer substrates. *Carbon*, **43(2)**, 303-309.

Abbas G.A., Papakonstantinou P., Okpalugo T.I.T., McLaughlin J.A., Filik J. et Harkin-Jones E. (2005b). The improvement in gas barrier performance and optical transparency of DLC-coated polymer by silicon incorporation. *Thin Solid Films*, **482(1-2)**, 201-206.

Agrawal D.C. et Raj R. (1989). Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface. *Acta Metallica*, **37(4)**, 1265-1270.

Agres L., Segui Y., Delsol R. et Raynaud P. (1996). Oxygen barrier efficiency of hexamethyldisiloxane/oxygen plasma-deposited coating. *Journal of Applied Polymer Science*, **61(11)**, 2015-2022.

Aichholzer W. et Fritz H.S. (1998). Rheological characterization of thermoplastic starch materials. *Starch/Stärke*, **50(2-3)**, 77-83.

Albertsson A.C. et Varma I.K. (2002). Aliphatic polyesters: Synthesis, Properties and Applications. *Advances in Polymer Science*, **157**, 1-40.

Alfrey J.T., Gurnee E.F. et Lloyd W.G. (1966). Diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part C*, **12**, 249-261.

Amass W., Amass A. et Tighe B. (1998). A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, **47(2)**, 89-144.

Amass A.J., N'Goala K.L., Tighe B.J. et Schué F. (1999). Polylactic acids produced from L- and DL-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects. *Polymer*, **40(18)**, 5073-5078.

Anderson S.L., Grulke E.A., DeLassus P.T., Smith, P.B., Kocher C.W. et Landes B.G. (1995). A model for antiplasticization in polystyrene. *Macromolecules*, **28(8)**, 2944-2954.

Andrade C.T., Simão R.A., Thiré R.M.S.M. et Achete C.A. (2005). Surface modification of maize starch films by low-pressure glow 1-butene plasma. *Carbohydrate Polymers*, **61(4)**, 407-413.

- Angles M.N. et Dufresne A. (2000). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites materials. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, **33(22)**, 8344-8353.
- Appelqvist I.A.M., Cooke D., Gidley M.J. et Lane S.J. (1993). Thermal properties of polysaccharides at low moisture: 1-An endothermic melting process and water-carbohydrate interactions. *Carbohydrate Polymers*, **20(4)**, 291-299.
- Avérous L., Moro L., Dole P. et Fringant C. (2000a). Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*, **41(11)**, 4157-4167.
- Avérous L., Fauconnier N., Moro L. et Fringant C. (2000b). Blends of thermoplastic starch and polyesteramide : processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **76(7)**, 1117-1128.
- Avérous L., Fringant C. et Moro L. (2001a). Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, **42(15)**, 6571-6578.
- Avérous L. et Fringant C. (2001b). Association between plasticized starch and polyesters : processing and performances of injected biodegradable systems. *Polymer Engineering and Science*, **41(5)**, 727-734.
- Avérous L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science—Part C, Polymer Reviews*, **44(3)**, 231-274.
- Avérous L. et Boquillon N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, **56(2)**, 111-122.
- Avérous L. (2007). Les polymères biodégradables: quelles finalités, quelles opportunités ?. *Bulletin du GFP n°106*, pp. 13-16 (ISSN 1118-1412).
- Bastioli C., Bellotti V. et Rallis A. (1994). Microstructure and melt flow behavior of a starch-based polymer. *Rheologica Acta*, **33(4)**, 307-316.
- Bastioli C., Cerutti A., Guanella I., Romano G.C. et Tosin M. (1995). Physical state and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **3(2)**, 81-95.
- Bastioli C. (1998a). Biodegradable materials- Present situation and future perspectives. *Macromolecular Symposia (38<sup>th</sup> Microsymposium on Recycling of Polymers, 1997)*, **135**, 193-204.
- Bastioli C. (1998b). Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials. *Polymer Degradation and Stability*, **59(1-3)**, 263-272.
- Baud B., Colonna P., Della Valle G. et Roger P. (1999). Macromolecular degradation of extruded starches measured by HPSEC-MALLS, dans "Biopolymer Science: Food and non-Food Applications", Eds. P. Colonna et S. Guilbert, INRA Editions, Paris, 217-221.

Behnisch J., Tyczkowski J., Gazicki M., Pela I., Holländer A. et Ledzion R. (1998). Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. *Surface and Coatings Technology*, **98(1)**, 872-874.

Benczedi D. (1999). Estimation of the free volume of starch-water barriers. *Trends in Food Science and Technology*, **10(1)**, 21-24.

Bélar L., Dole P., Avérous L. et Mathlouthi M. (2004). Plasticized starch/PCL blends with surface composition controlled by polyester migration. *40th International Symposium on Macromolecules Macro 2004*, 4-9 juillet 2004, Paris (France).

Bélar L., Dole P. et Avérous L. (2005). Current progress on biodegradable materials based on plasticized starch. *Australian Journal of Chemistry*, **58(6)**, 457-460.

Bentzon M.D., Barholm-Hansen C. et Bindslev Hansen J. (1995). Interfacial shear strength of diamond-like carbon coatings deposited on metals. *Diamond and Related Materials*, **4(5-6)**, 787-790.

Bichler C., Bischoff M., Drittler R., Langowski H.C., Probst C. et Seifert B. (1994). Evaporated barrier layers on biodegradable polymers, dans "Proceedings of the 8th International Conference on Vacuum Web Coating", Eds R.A. Bakish, Las Vegas (USA), 254-269.

Bieder A., Gondoin V., Leterrier Y., Tornare G., von Rohr Ph.R. et J.-A. E. Månson (2007). Mechanical properties of carbon-modified silicon oxide barrier films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition on polymer substrates. *Thin Solid Films*, **515**, 5430-5438.

Bindzus W., Fayard G., Van Lengerich B. et Meuser F. (2002). Application of an in-line viscometer to determine the shear stress of plasticised wheat starch. *Starch/Stärke*, **54(6)**, 243-251.

Bizot H., Le Bail P., Leroux B., Davy J., Roger P. et Buléon A. (1997). Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. *Carbohydrate Polymers*, **32(1)**, 33-50.

Bousmina M., Palierne J.F. et Utracki L.A. (1999). Modeling of structured polyblend flow in a laminar shear field. *Polymer Engineering and Science*, **39(6)**, 1049-1059.

Boutroy N., Pernel Y., Rius J.M., Auger F., von Bardeleben H.J., Cantin J.L., Abel F., Zeinert A., Casiraghi C., Ferrari A.C. et Robertson J. (2006). Hydrogenated amorphous carbon film coating of PET bottles for gas diffusion barriers. *Diamond and Related Materials*, **15(4-8)**, 921-927.

Bruns C., Gottschall R. et De Wilde B. (2001). Ecotoxicological trials with BAK 1095 according to DIN V 54900. *Orbit Journal*, **1(1)**, 1-10.

Bugaev S.P., Korotaev A.D., Oskomov K.V. et Sochugov N.S. (1997). a-C:H films deposited in the plasma of barrier and surface discharges at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, **96(1)**, 123-128.

- Buléon A., Colonna P. et Leloup V. (1990). Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Actualité des industries alimentaires et agro-industrielles*, 515-531.
- Buléon A., Le Bail P., Colonna P. et Bizot H. (1998a). Phase and polymorphic transitions of starches at low and intermediate water contents, dans "The properties of water in foods ISOPOW 6", Eds D.S. Reid, London (UK).
- Buléon A., Colonna P., Planchot V. et Ball S. (1998b). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, **23(2)**, 85-112.
- Butler B.L., Vergano P.J., Testin R.F., Bunn J.M. et Wiles J.L. (1996). Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, **61(5)**, 953-956.
- Chang Y.P., Cheah P.B. et Seow C.C. (2000). Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. *Journal of Food Science*, **65(3)**, 445-451.
- Chatham H. (1996). Oxygen diffusion barrier properties on transparent oxide coatings on polymeric substrates. *Surface and Coatings Technology*, **78(1-3)**, 1-9.
- Ciardelli G., Chiono V., Vozzi G., Pracella M., Ahluwalia A., Barbani N., Cristallini C. et Giusti P. (2005). Blends of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and polysaccharides in tissue engineering applications. *Biomacromolecules*, **6(4)**, 1961-1976.
- Chiellini E. et Solaro R. (1996). Biodegradable polymeric materials. *Advanced Materials*, **8(4)**, 305-313.
- Colonna P. et Mercier C. (1984). Macromolecular structure of wrinkled- and smooth-pea starch components. *Carbohydrate Research*, **126(2)**, 233-247.
- Couchman P.R. et Karasz F.E. (1978). A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromolecules*, **11(1)**, 117-119.
- Da Silva Sobrinho A.S., Latrèche A., Czeremuzskin G., Klemberg-Sapieha J.E. et Wertheimer M.R. (1998). Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by single- and dual-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, **16(6)**, 3190-3198.
- Davidson V.J., Paton D., Diosady L.L. et Larocque G. (1984a). Degradation of wheat starch in a single screw extruder: characteristics of extruded starch polymer. *Journal of Food Science*, **49(2)**, 453-458.
- Davidson V.J., Paton D., Diosady L.L. et Rubin L.T. (1984b). A model for mechanical degradation of wheat starch in a single screw extruder: mechano-kinetic breakdown of cooked starch. *Journal of Food Science*, **49(4)**, 1154-1169.
- Davies W.E.A. (1971). The elastic constants of a two-phase composite material. *Journal of Physics D-Applied Physics*, **4(8)**, 1176-1181.

- Della Valle G., Kozłowski A., Colonna P. et Tayeb J. (1989). Starch transformation estimated by the energy balance on a twin-screw extruder. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, **22(5)**, 279-286.
- Della Valle G., Boché Y., Colonna P. et Vergnes B. (1995). The extrusion behaviour of potato starch. *Carbohydrate Polymers*, **28(3)**, 255-264.
- Della Valle G., Colonna P., Patria A. et Vergnes B. (1996). Influence of amylose content on the viscous behaviour of low hydrated molten starches. *Journal of Rheology*, **40(3)**, 347-362.
- Della Valle G., Buléon A., Carreau P.J., Lavoie P.A. et Vergnes B. (1998). Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. *Journal of Rheology*, **42(3)**, 507-525.
- Delville J., Bliard C., Joly C. et Dole P. (2001). Starch-based thermoplastics and their manufacture. French Patent, France.
- Delville J., Joly C., Dole P. et Bliard C. (2003). Influence of photocrosslinking on the retrogradation of wheat starch based films. *Carbohydrate Polymers*, **53(4)**, 373-381.
- Dole P., Joly C., Espuche E., Alric I. et Gontard N. (2004). Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*, **58(3)**, 335-343.
- Dole P., Avérous L., Joly C., Della Valle G. et Bliard C. (2005). Evaluation of starch-PE multilayers : processing and properties. *Polymer Engineering and Science*, **45(2)**, 217-224.
- Drumright R.E., Gruber P.R. et Henton D.E. (2000). Polylactic acid technology. *Advanced Materials*, **12(23)**, 1841-1846.
- El-Hadi A., Schnabel R., Straube E., Muller G. et Henning S. (2002). Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polymer testing*, **21(6)**, 665-674.
- Elmendorp J.J. (1986). A study on polymer blending microrheology. *Polymer Engineering and Science*, **26(6)**, 418-426.
- Erlat A.G., Spontak R.J., Clarke R.P., Robinson T.C., Haaland P.D., Tropsha Y., Harvey N.G. et Vogler E.A. (1999). SiO<sub>x</sub> gas-barrier coatings on polymer substrates: morphology and gas transport considerations. *Journal of Physical Chemistry B*, **103(29)**, 6047-6055.
- Fischer H.R. et Fischer S. (2001). Biodegradable thermoplastic material. Brevet WO 01/68762.
- Follain N., Joly C., Dole P. et Bliard C. (2005). Mechanical properties of starch-based materials. 1. Short review and complementary experimental analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, **97(5)**, 1783-1794.

- Follain N., Joly C., Dole P., Rogé B. et Mathlouthi M. (2006). Quaternary starch-based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system. *Carbohydrate Polymers*, **63(3)**, 400-407.
- Forsell P.M., Mikkilä J., Moates G.K et Parker R. (1997). Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, **34(4)**, 275-282.
- Forsell P.M., Hulleman S.H.D., Myllärinen P., Moates G.K. et Parker R. (1999). Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers*, **39(1)**, 43-51.
- Forsell P., Lahtinen R., Lahelin M. et Myllärinen P. (2002). Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, **47(2)**, 125-129.
- Freeman J.E., Kramer N.W. et Watson S.A. (1968). Gelatinization of starches from corn (*Zea mays* L.) and sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench). Effects of genetic and environmental factors. *Crop Science*, **8**, 409-413.
- Fritz J. (1999). Ecotoxicity of biogenic materials during and after their biodegradation. Thèse de doctorat, University of Agriculture, Vienne (Autriche).
- Gaudin S., Lourdin D., Forsell P.M. et Colonna P. (2000). Antiplasticisation and oxygen permeability of starch sorbitol films. *Carbohydrate Polymers*, **43(1)**, 33-37.
- Gimenez J., Cassagnau P., Fulchiron R. et Michel A. (2000). Structure and dynamics of melt poly( $\epsilon$ -caprolactone) from inverse rheological calculation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **201(5)**, 479-490.
- Godbillot L., Dole P., Joly C., Rogé B. et Mathlouthi M. (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, **96(3)**, 380-386.
- Gontard N., Guibert S. et Cuq J.L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, **58(1)**, 206-211.
- Gordon J.M. et Taylor J.S. (1952). Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, **2**, 493-500.
- Gordon J.M., Rouse G.B., Gibbs J.H. et Risen W.M. (1977). The composition dependence of glass transition properties. *Journal of Chemical Physics*, **66(11)**, 4971-4976.
- Grigat E., Koch R. et Timmermann R. (1998). BAK 1095 and BAK 2195: completely biodegradable synthetic thermoplastics. *Polymer Degradation and Stability*, **59(1-3)**, 223-226.
- Grosvenor M.P. et Staniforth J.N. (1996). The effect of molecular weight on the rheological and tensile properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone). *International Journal of Pharmaceutics*, **135(1, 2)**, 103-109.
- Guerrero S.J. (1989). Antiplasticization and crystallinity in poly(vinyl chloride). *Macromolecules*, **22(8)**, 3480-3485.

- Guilbot A. et Mercier C. (1985) *Starch. The Polysaccharides*. Aspinal, E. G. O. New York, Academic Press. **3**, 210-282.
- Halpin J.C. et Kardos J.L. (1976). The Halpin-Tsai equations: a review. *Polymer Engineering and Science.*, **16(5)**, 344-352.
- Hatta T., Nemoto S. et Kainuma K. (2003). A surface analytical approach to the structure of starch granules. *Journal of Applied Glycoscience*, **50(2)**, 159-162.
- Hayashi A., Kinoshita K., Miyake Y. et Cho C.H. (1981). Conformation of amylose in solution. *Polymer Journal*, **13(6)**, 537-541.
- Hedenqvist M.S. et Johansson K.S. (2003). Barrier properties of SiO<sub>x</sub>-coated polymers: multi-layer modelling and effects of mechanical folding. *Surface and Coatings Technology*, **172**, 7-12.
- Hizukuri S., Takeda Y. et Yasuda M. (1981). Multibranching nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carbohydrate Research*, **94(2)**, 205-213.
- Hizukuri S. (1986). Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research*, **147(2)**, 342-347.
- Hopkinson I., Jones R.A.L., Black S., Lane D.M. et McDonald P.J. (1997). Fickian and Case II diffusion of water into amylose: a stray field NMR study. *Carbohydrate Polymers*, **34**, 39-47.
- Hulleman S.H.D., Kalisvaart M.G., Janssen F.H.P., Feil H. et Vliegenthart J.F.G. (1999). Origins of B type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, **39(4)**, 351-360.
- Imberty A., Chanzy H., Perez S., Buléon A. et Tran V. (1988). The double helical nature of the crystalline part of A starch. *Journal of Molecular Biology*, **201(2)**, 365-378.
- Inagaki N., Tasaka S. et Hiramatsu H. (1999). Preparation of oxygen gas barrier poly(ethylene terephthalate) films by deposition of silicon oxide films plasma-polymerized from a mixture of tetramethoxysilane and oxygen. *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 2091-2100.
- Jackson W.J. et Caldwell J.R. (1967). Antiplasticization. II. Characteristics of antiplasticizers. *Journal of Applied Polymer Science*, **11(2)**, 211-226.
- Jacobsen S. et Fritz H.G. (1999). Plasticizing polylactide – The effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*, **39(7)**, 1303-1310.
- Jasse B., Seuvre A.M. et Mathlouthi M. (1994). Permeability and structure in polymeric packaging materials, dans “Food Packaging and Preservation”, Eds. M. Mathlouthi, 1-22.
- Jenkins P.J. et Donald A.M. (1995). The influence of amylose on starch granule structure. *Macromolecules*, **17**, 315-321.

- Johansson K.S. (1997). Improved barrier properties of biodegradable polymers by means of plasma deposition glass-like SiO<sub>x</sub> coatings. Rapport interne du programme NUTEK "New products from renewable resources", projet P2029.
- Kalichevsky M.T., Jaroszkiewicz E.M., Ablett S., Blanshard J.M. et Lillford P.J. (1992). The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR. *Carbohydrate Polymers*, **18(2)**, 77-88.
- Kalichevsky M.T. et Blanshard J.M.V. (1993). The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, **20(2)**, 107-113.
- Karlsson S. et Albertsson A.C. (1998). Biodegradable polymers and environmental interaction. *Polymer Engineering and Science*, **38(8)**, 1251-1253.
- Karagiannis A., Mavridis H., Hrymak A.N. et Vlachopoulos J. (1988). Interface determination in bicomponent coextrusion. *Polymer Engineering and Science*, **28(15)**, 982-988.
- Karagiannis A., Hrymak A.N. et Vlachopoulos, J. (1990). Three-dimensional studies on bicomponent extrusion. *Rheologica Acta*, **29(1)**, 71-87.
- Kelly A. et Tyson W.R. (1965). Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **13(6)**, 329-350.
- Kodama H., Shirakura A., Hotta A. et Suzuki T. (2006). Gas barrier properties of carbon films synthesized by atmospheric pressure glow plasma. *Surface and Coatings Technology*, **201**, 913-917.
- Kolarik J. (1997). Three-dimensional models for predicting the modulus and yield strength of polymer blends, foams, and particulate composites. *Polymer Composites*, **18(4)**, 433-441.
- Kotnis M.A., O'Brien G.S. et Willett J.L. (1995). Processing and mechanical properties of biodegradable poly(hydroxybutyrate-co-valerate)/starch compositions. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **3(2)**, 97-103.
- Kuutti L., Peltonen J., Myllärinen P., Teleman O. et Forssell P. (1997). AFM in studies of thermoplastic starches during ageing. *Carbohydrate Polymers*, **37**, 7-12.
- Lai L.S. et Kokini J.L. (1990). The effect of extrusion operating conditions on the on-line apparent viscosity of 98% amylopectin (Amioca) and 70% amylose (Hylon) corn starches during extrusion. *Journal of Rheology*, **34(8)**, 1245-1266.
- Le Dû G., Celini N., Bergaya F. et Poncin-Epaillard F. (2007). RF-plasma polymerization of acetylene : Correlation between plasma diagnostics and deposit characteristics. *Surface and Coatings Technology*, **201**, 5815-5821.
- Lehermeier H.J., Dorgan J.R. et Way J.D. (2001). Gas permeation properties of poly(lactic acid). *Journal of Membrane Science*, **190(2)**, 243-251.

- Leng Y.X., Chen J.Y., Yang P., Sun H., Wan G.J. et Huang N. (2003). Mechanical properties and platelet adhesion behaviour of diamond like carbon films synthesized by pulsed vacuum arc plasma deposition. *Surface Science*, **531(2)**, 177-184.
- Leterrier Y., Wyser Y, Månson J.-A.E. et Hilborn J.A. (1994). A method to measure the adhesion of thin glass coatings on polymer films. *Journal of Adhesion*, **44(3)**, 213-227.
- Leterrier Y., Boogh L., Andersons J. et Månson J.-A.E. (1997). Adhesion of silicon oxide layers on poly(ethylene terephthalate). I: Effect of substrate properties on coating's fragmentation process. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **35(9)**, 1449-1461.
- Leterrier Y. (2003). Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. *Progress in Materials Science*, **48(1)**, 1-55.
- Lin Y., Huff H.E., Parsons M.H., Iannotti E. et Hsieh F. (1995). Mechanical properties of extruded high amylose starch for loose-fill packaging material. *Food Science and Technology*, **28(2)**, 163-168.
- Lourdin D., Della Valle G. et Colonna P. (1995). Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, **27(4)**, 261-270.
- Lourdin D., Coignard L., Bizot H. et Colonna P. (1997a). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, **38(21)**, 5401-5406.
- Lourdin D., Bizot H. et Colonna P. (1997b). "Antiplasticization" in starch/glycerol films?. *Journal of Applied Polymer Science*, **63(8)**, 1047-1053.
- Lourdin D., Ring S.G. et Colonna P. (1998). Study of plasticizer-oligomer and plasticizer-polymer interactions by dielectric analysis: maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems. *Carbohydrate Research*, **306(4)**, 551-558.
- Lunt J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, **59(1-3)**, 145-152.
- Lyoo W.S., Choi Y.G., Choi J.H., Ha W.S. et Kim B.C. (2000). Rheological and morphological properties of immiscible blends and microfiber preparation from the blends. *International Polymer Processing*, **15(4)**, 369-379.
- McGlashan S.A. et Halley P.J. (2003). Preparation and characterization of biodegradable starch-based nanocomposite materials. *Polymer International*, **52(11)**, 1767-1773.
- McMaster T.J., Senouci A. et Smith A.C. (1987). Measurement of rheological and ultrasonic properties of food and synthetic polymer melts. *Rheologica Acta*, **26(3)**, 308-315.
- Mano J.F., Koniarova D. et Reis R.L. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **14(2)**, 127-135.

- Martin O. et Avérous L. (2001a). Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, **42(14)**, 6209-6219.
- Martin O., Schwach E., Avérous L. et Couturier Y. (2001b). Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch/Stärke*, **53(8)**, 372-380.
- Martin O., Avérous L. et Della Valle G. (2003). In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior: impact of processing. *Carbohydrate Polymers*, **53(2)**, 169-182.
- Mathew A.P. et Dufresne A. (2002). Morphological investigations of nanocomposites from sorbitol elasticised starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, **3(3)**, 609-617.
- Miller K.S. et Krochta J.M. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science and Technology*, **8**, 228-237.
- Mishra S. et Rai T. (2006). Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocolloids*, **20(5)**, 557-566.
- Moser E.M. et Müller C. (1999). A versatile plasma technique to improve plastic materials against gas and water-vapour permeation. *Journal of Materials Science*, **34(2)**, 349-353.
- Muller R.J., Witt U., Rantze E. et Deckwer W.D. (1998). Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. *Polymer Degradation and Stability*, **59(1-3)**, 203-208.
- Myllärinen P., Buléon A., Lahtinen R. et Forssell P. (2002). The cristallinity of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, **48(1)**, 41-48.
- Myllymäki O., Myllärinen P., Forssell P., Suortti T., Lähteenkorva K., Ahvenainen R. et Poutanen K. (1998). Mechanical and permeability properties of biodegradable extruded starch/polycaprolactone films. *Packaging Technology and Science*, **11(6)**, 265-274.
- Ngai K.L., Rendell R.W., Yee A.F. et Plazek D.J. (1991). Antiplasticization effects on a secondary relaxation in plasticized glassy polycarbonates. *Macromolecules*, **24(1)**, 61-67.
- Novikov N.V., Gontar A.G., Kandozhko S.I., Kutsay A.M., Tkach V.N., Gorokhov V.Y., Belitsky G.M. et Vasin A.V. (2000). Protective diamond-like coatings for optical materials and electronic devices. *Diamond and Related Materials*, **9(3-6)**, 792-795.
- Okada M. (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, **27(1)**, 87-133.
- Ollett A.L., Parker R., Smith A.C., Miles M.J. et Morris V.J. (1990). Microstructural changes during the twin-screw extrusion cooking of maize grits. *Carbohydrate Polymers*, **13(1)**, 69-84.
- Ollett A.L., Parker R. et Smith A.C. (1991). Deformation and fracture behaviour of wheat starch plasticized with glucose and water. *Journal of Materials Science*, **26(5)**, 1351-1356.

- Orford P.D., Parker R., Ring S.G. et Smith A.C. (1989). Effects of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, **11(2)**, 91-96.
- Orford P.D., Parker R. et Ring S.G. (1993). The functional properties of extrusion-cooked waxy-maize starch. *Journal of Cereal Science*, **18(3)**, 277-286.
- Padmanabhan M. et Bhattacharya M. (1991). Flow behavior and exit pressures of corn meal under high-shear-high-temperature extrusion conditions using a slit die. *Journal of Rheology*, **35(3)**, 315-343.
- Parikh M., Gross R.A. et McCarthy S.P. (1998). The influence of injection molding conditions on biodegradable polymers. *Journal of injection molding technology*, **2(1)**, 30-36.
- Parker R. Ollett A.L. et Smith A.C. (1990a). Starch melt rheology: measurements, modelling and application to extrusion processing, dans "Processing and quality of foods", Eds Elsevier, London (UK).
- Parker R., Ollett A.L., Lai-Fook R.A. et Smith A.C. (1990b). The rheology of food melts and its application to extrusion processing, dans "Rheology of food pharmaceutical and biological materials", Eds Elsevier, London (UK).
- Perego G., Cella G.D. et Bastioli C. (1996). Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **59(1)**, 37-43.
- Poutanen K. et Forssell P. (1996). Modification of starch properties with plasticizers. *Trends, in Polymer Science*, **4(4)**, 128-132.
- Preechawong D., Peesan M., Supaphol P. et Rujiravanit R. (2004). Characterization of starch/poly( $\epsilon$ -caprolactone) hybrid foams. *Polymer Testing*, **23(6)**, 651-657.
- Rindlav-Westling A., Stading M., Hermansson A.M. et Gatenholm P. (1998). Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, **36(2/3)**, 217-224.
- Rindlav-Westling A. et Gatenholm P. (2003). Surface composition and morphology of starch, amylose, and amylopectin films. *Biomacromolecules*, **4(1)**, 166-172.
- Robertson J. (1995). Structural models of a-C and a-C:H. *Diamond and Related Materials*, **4(4)**, 297-301.
- Rochat G., Leterrier Y., Fayet P. et Månson J.-A.E. (2003). Mechanical analysis of ultrathin oxide coatings on polymer substrates in situ in a scanning electron microscope. *Thin Solid Films*, **437(1-2)**, 204-210.
- Rodriguez-Gonzalez F.J., Ramsay B.A. et Favis B.D. (2004). Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers*, **58(2)**, 139-147.

- Rothen-Weinhold A., Besseghir K., Vuaridel E., Sublet E., Oudry N., Kubel F. et Gurny R. (1999). Injection-molding versus extrusion as manufacturing technique for the preparation of biodegradable implants. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **48(2)**, 113-121.
- Russo M.A.L., Strounina E., Waret M., Nicholson T., Truss R. et Halley P.J. (2007). A study of water diffusion into a high-amylose starch blend: the effect of moisture content and temperature. *Biomacromolecules*, **8**, 296-301.
- Sagar A.D. et Merrill E.W. (1995). Starch fragmentation during extrusion processing. *Polymer*, **36(9)**, 1883-1886.
- Sala R. et Tomka I. (1993). Permeation von Gasen in Polymermembranen aus thermoplastischer Stärke. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **204(1)**, 161-175.
- Salvadori M.C., Martins D.R. et Cattani M. (2006). DLC coating roughness as a function of film thickness. *Surface and Coatings Technology*, **200**, 5119-5122.
- Schwach E. et Avérous L. (2004a). Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties. *Polymer International*, **53(12)**, 2115-2124.
- Schwach E. (2004b). Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié. Relations structure-propriétés. Approche de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims (France).
- Senouci A. et Smith A.C. (1986). The extrusion cooking of potato starch material. *Starch/Stärke*, **38(3)**, 78-82.
- Senouci A. et Smith A.C. (1988). An experimental study of food melt rheology. I. Shear viscosity using a slit die and a capillary rheometer. *Rheologica Acta*, **27(5)**, 546-554.
- Shin B.Y., Lee S.I., Shin Y.S., Balakrishnan S. et Narayan R. (2004). Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. *Polymer Engineering and Science*, **44(8)**, 1429-1438.
- Shirakura A., Nakaya M., Koga Y., Kodama H., Hasebe T. et Suzuki T. (2006). Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications. *Thin Solid Films*, **494(1-2)**, 84-91.
- Shogren R.L. (1992). Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of corn starch. *Carbohydrate Polymers*, **19(2)**, 83-90.
- Shogren R.L., Swanson C.L. et Thompson A.R. (1992). Extrudates of cornstarch with urea and glycols : structure/mechanical property relations. *Starch/Stärke*, **44(9)**, 335-338.
- Shogren R.L. (1995). Poly(ethylene oxide)- coated granular starch-poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite materials. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **3(2)**, 75-80.
- Shogren R.L. (1997). Water vapor permeability of biodegradable polymers. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **5(2)**, 91-95.

Singh N., Singh J., Kaur L., Singh Sodhi N. et Singh Gill B. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, **81(2)**, 219-231.

Smits A.L.M., Kruiskamp P.H., Van Soest J.J.G. et Vliegenthart J.F.G. (2003). The influence of various small plasticisers and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch. *Carbohydrate Polymers*, **51(4)**, 417-424.

Southern J.H. et Ballman R.L. (1975). Stratified bicomponent flow of polymer melts in a tube. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **13(4)**, 863-869.

Stading M., Rindlav-Westling A. et Gatenholm P. (2001). Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, **45(3)**, 209-217.

Steinbuechel A. et Doi Y. (2002). Biopolymers, Volume 4 : Polyesters III-Applications and Commercial Products. Wiley-VCH : Weinheim (Allemagne), 398pp.

Stevens D.J. et Elton G.A.H. (1971). Thermal properties of starch/water systems. Part I. Measurement of heat of gelatinization by differential scanning calorimetry. *Starch/Stärke*, **23(1)**, 8-11.

Thiewes H.J. et Steeneken P.A.M. (1997). The glass transition and the sub-Tg endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydrate Polymers*, **32(2)**, 123-130.

Thomas N.L. et Windle A.H. (1981). Diffusion mechanics of the system PMMA-methanol. *Polymer*, **22(5)**, 627-639.

Tokiwa Y et Suzuki T. (1977). Hydrolysis of polyesters by lipases. *Nature*, **270(5632)**, 76-78.

Tomka I. (1990). A thermoplastically processable starch and a process for making it. Brevet n°WO9005161.

Tomka I. (1991). Thermoplastic starch. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, **302**, 627-637.

Thuwall M., Boldizar A. et Rigdahl M. (2006). Extrusion processing of high amylose potato starch materials. *Carbohydrate Polymers*, **65(4)**, 441-446.

Tsubone D., Hasebe T., Kamijo A. et Hotta A. (2007). Fracture mechanics of diamond-like carbon (DLC) films coated on flexible polymer substrates. *Surface Coatings and Technology*, **201(14)**, 6423-6430.

Tuominen J., Kylvä J., Kapanen A., Venelampi O., Itävaara M. et Seppälä J. (2002). Biodegradation of lactic acid based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact. *Biomacromolecules*, **3(3)**, 445-455.

Utracki L.A. (1983). Melt flow of polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, **23(11)**, 602-609.

- Utracki L.A. (1989). Polymer alloys and blends-thermodynamics and rheology, Eds Hanser, New-York.
- Van Soest J.J.G., De Wit D., Tournois H. et Vliegthart J.F.G. (1994). The influence of glycerol on structural changes in waxy maize starch as studied by FTIR spectroscopy. *Polymer*, **35(22)**, 4722-4727.
- Van Soest J.J.G. (1996). Starch plastics: structure-property relationships. PhD thesis, University of Utrecht (Netherlands).
- Van Soest J.J.G., De Wit D. et Vliegthart J.F.G. (1996a). Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch. *Journal of Applied Polymer Science*, **61(11)**, 1927-1937.
- Van Soest J.J.G., Hulleman S.H.D., De Wit D. et Vliegthart J.F.G. (1996b). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, **29(3)**, 225-232.
- Van Soest J.J.G., Hulleman S.H.D., De Wit D. et Vliegthart J.F.G. (1996c). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, **5(1)**, 11-22.
- Van Soest J.J.G. et Knooren N. (1997a). Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets. *Journal of Applied Polymer Science*, **64(7)**, 1411-1422.
- Van Soest J.J.G. et Essers P. (1997b). Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets. *Journal of Macromolecular Science –Part A Pure and Applied Chemistry*, **34(9)**, 1665–1689.
- Vasquez-Borucki S., Jacob W. et Achete C.A. (2000). Amorphous hydrogenated carbon films as barrier for gas permeation through polymer films. *Diamond and Related Materials*, **9(12)**, 1971-1978.
- Vergnes B. et Villemaire J.P. (1987). Rheological behaviour of low moisture maize starch. *Rheologica Acta*, **26(6)**, 570-576.
- Vergnes B., Villemaire J.P., Colonna P. et Tayeb J. (1987). Interrelationships between mechanical treatment and macromolecular degradation of maize starch in a novel rheometer with preshearing. *Journal of Cereal Science*, **5**, 189-202.
- Verhoogt H., St-Pierre N., Truchon F.S., Ramsay B.A., Favis B.D. et Ramsay J.A. (1995). Blends containing poly(hydroxybutyrate-co-12%-hydroxyvalerate) and thermoplastic starch. *Canadian Journal of Microbiology*, **41(1)**, 323-328.
- Vikman M., Hulleman S.H.D, Van Der Zee M., Myllarinen P. et Feil H. (1999). Morphology and enzymatic degradation of thermoplastic starch-polycaprolacton blends. *Journal of Applied Polymer Science*, **74(11)**, 2594-2604.
- Walia P.S., Lawton J.W., Shogren R.L. et Felker F.C. (2000). Effect of moisture level on the morphology and melt flow behavior of thermoplastic starch/poly(hydroxy ester ether) blends. *Polymer*, **41(22)**, 8083-8093.

- Wang S.S., Chiang W.C., Yeh A.I., Zhao B. et Kim I.H. (1989). Kinetics of phase transition of waxy corn starch at extrusion temperatures and moisture contents. *Journal of Food Science*, **54(5)**, 1298-1301.
- Weiler M., Robertson J., Sattel S., Veerasamy V.S., Jung K. et Ehrhardt H. (1995). Formation of highly tetrahedral amorphous hydrogenated carbon, ta-C:H. *Diamond and Related Materials*, **4(4)**, 268-271.
- Willemsse R.C., Speijer A., Langeraar A.E. et De Boer A.P. (1999). Tensile moduli of co-continuous polymer blends. *Polymer*, **40(24)**, 6645-6650.
- Willett J.L., Jasberg B.K. et Swanson C.L. (1995). Rheology of thermoplastic starch : effects of temperature, moisture content, and additives on melt viscosity. *Polymer Engineering and Science*, **35(2)**, 202-210.
- Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.D. et Muller R.J. (2001). Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*, **44(2)**, 289-299.
- Wolff I.A., Davis H.A., Cluskey J.E., Gundrum L.J. et Rist C.E. (1951). Preparation of films from amylose. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **43**, 915-919.
- Yang J.H., Yu J.G. et Ma X.F. (2006). Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starches (ESPTPS). *Carbohydrate Polymers*, **66(1)**, 110-116.
- Zelezna K.J. et Hosney R.C. (1987). The glass transition in starch. *Cereal Chemistry*, **64(2)**, 121-124.
- Zhao R. et Macosko C.W. (2002). Slip at polymer-polymer interfaces: rheological measurements on coextruded multilayers. *Journal of Rheology*, **46(1)**, 145-167.
- Zobel H.F. (1988). Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, **40(2)**, 44-50.

# Liste des tableaux

## *Synthèse bibliographique*

- Tableau 1:** Composition et caractéristiques physico-chimiques de différents types d'amidon d'après Guilbot et Mercier (1985) .....- 7 -
- Tableau 2:** Températures et enthalpies de gélatinisation d'amidon de diverses origines botaniques d'après Stevens et Elton (1971).....- 16 -
- Tableau 3:** Evolution des propriétés mécaniques d'un amidon plastifié en fonction de la teneur en glycérol, stocké à 23°C et 50% HR, d'après Avérous et al. (2000a) ; écarts-types entre parenthèses .....- 25 -
- Tableau 4:** Evolution de la perméabilité et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'amidon plastifié à 65% HR en fonction de la température d'après Sala et al. (1993) - 32 -
- Tableau 5:** Variation de la perméabilité à l'oxygène d'amidon en fonction du taux de sorbitol et de l'humidité relative d'après Gaudin et al. (2000) ; écarts-types entre parenthèses - 33 -
- Tableau 6:** Solubilité des gaz à 0% HR et 50% HR pour l'amidon et l'amidon plastifié d'après Dole et al. (2004).....- 33 -
- Tableau 7:** Principales propriétés des biopolyesters commerciaux d'après Avérous (2004).....  
.....- 35 -
- Tableau 8:** Classification des polyesters biodégradables produits industriellement d'après Avérous (2007).....- 37 -
- Tableau 9:** Propriétés mécaniques de mélanges amidon/PCL en fonction de la composition du mélange d'après Avérous et al. (2000a) ; écarts-types entre parenthèses.....- 62 -
- Tableau 10:** Propriétés mécaniques de mélanges amidon/PEA en fonction de la composition du mélange d'après Avérous et al. (2000b). .....- 64 -
- Tableau 11:** Variation de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de la densité d'après Abbas et al. (2004) .....- 76 -

## Publication n°1

- Table 1:** Ratios between the absorbencies of the carbonyl peaks at the surface and in the core of a slit die print, at different locations in the slit die.....- 76 -

***Partie I***

**Table 1:** Polycaprolactone molecular weights .....- 92 -

**Table 2:** Carreau-Yasuda parameters for several molecular weights of polycaprolactone at 130°C; n.d. = not determined .....- 98 -

***Partie III***

**Table 1:** Physical and mechanical properties of biodegradable polyesters; values taken from (1) Martin & al. (2001b), (2) Avérous (2004), (3) determined in this study.....- 148 -

**Table 2:** Elemental surface composition of uncoated PCL and SiO<sub>x</sub> coated PCL determined by XPS.....- 154 -

**Table 3:** Barrier improvement factors for oxygen and water vapour permeabilities as a function of coating thickness and substrates .....- 155 -

**Table 4:** SEM micrographs. Crack patterns with increasing strain on different a-C:H coated biopolyesters. Magnification: X 1000.....- 159 -

**Table 5:** Elemental composition of a-C:H coatings.....- 163 -

# Liste des figures

## *Synthèse bibliographique*

- Figure 1:** Origine botanique de l'amidon d'après International Starch Institute (2004) .....- 6 -
- Figure 2:** Grains d'amidon de maïs (a) et de pomme de terre (b) observés en microscopie optique (grossissement x100) d'après Mishra et al. (2006).....- 7 -
- Figure 3:** Structure de l'amylose .....- 8 -
- Figure 4:** Structure hélicoïdale gauche de l'amylose .....- 9 -
- Figure 5:** Complexe amylose-iode .....- 9 -
- Figure 6:** Structure de l'amylopectine.....- 10 -
- Figure 7:** Modèle d'organisation des chaînes d'amylopectine (Buléon et al. 1990) .....- 10 -
- Figure 8:** Structure d'un grain d'amidon d'après Jenkins et Donald (1995).....- 11 -
- Figure 9:** Représentation de la maille cristalline d'amidon de type A d'après Imberty et al. (1988), où (●) représente une molécule d'eau et (---) une liaison hydrogène .....- 12 -
- Figure 10:** Représentation de la maille cristalline de type B d'après Imberty et al. (1988), où (●) représente une molécule d'eau et (---) une liaison hydrogène.....- 12 -
- Figure 11:** Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....- 13 -
- Figure 12:** Isothermes de sorption d'eau d'amidon en fonction de la teneur en glycérol à différentes humidités relatives (◻ 11%, ◆ 33% ERH, ■ 44%, ▲ 58%, × 68%, \* 80%) d'après Godbillot et al. (2006) .....- 15 -
- Figure 13:** Phénomènes intervenant au cours de la gélatinisation de l'amidon .....- 16 -
- Figure 14:** Transformation de l'amidon natif en amidon plastifié d'après Poutanen et Forssell (1996) .....- 17 -
- Figure 15:** Variation de la température de transition vitreuse d'un amidon de pomme de terre stocké à 57% HR en fonction de la teneur en glycérol; (◻)  $T_g$  déterminée par DMA; (●)  $T_g$  déterminée par DSC .....- 20 -

<b>Figure 16:</b> Variation de la température de transition vitreuse d'amidon de pomme de terre en fonction de la teneur en eau, à diverses concentrations de glycérol selon Lourdin et al. (1997a) .....	- 21 -
<b>Figure 17:</b> Evolution de la contrainte maximale (○) et de l'allongement à la rupture (□) de films d'amidon de pomme de terre plastifié en fonction de la teneur en glycérol à 25°C d'après Lourdin et al. (1997b).....	- 22 -
<b>Figure 18:</b> Propriétés mécaniques (contrainte (—) / allongement (...)) en fonction de la teneur en eau d'un amidon de tapioca plastifié d'après Chang et al. (2000) .....	- 23 -
<b>Figure 19:</b> Schéma du Rhéoplast.....	- 27 -
<b>Figure 20:</b> Schéma d'une filière plate instrumentée d'après Martin et al. (2003).....	- 28 -
<b>Figure 21:</b> Viscosité d'un amidon de blé contenant 35% de glycérol à 110°C (symboles pleins) et 150°C (symboles ouverts) à (●) SME= 300-350 kWh/t et (▲) SME=650 kWh/t d'après Martin et al. (2003).....	- 29 -
<b>Figure 22:</b> Courbe de viscosité de l'amidon de pomme de terre à 160°C, EMS de 220 kWh/t et teneur en eau de 26%, d'après Della Valle et al. (1995).....	- 29 -
<b>Figure 23:</b> Représentation schématique de l'évolution de la perméabilité en fonction de la température pour trois teneurs en plastifiants (A, B, C) d'après Dole et al. (2004) .....	- 31 -
<b>Figure 24:</b> Perméabilité à l'oxygène de films d'amylose et d'amylopectine en fonction de la teneur en eau d'après Forssell et al. (2002) .....	- 32 -
<b>Figure 25:</b> Classification des polymères biodégradables d'après Avérous (2004) .....	- 36 -
<b>Figure 26:</b> Comparaison des valeurs de perméabilité a) à l'oxygène et b) à l'eau des biopolyesters issus de ressources renouvelables et autres polymères biodégradables avec des polymères de synthèse d'après Butler et al. (1996) et Rindlav-Westling et al. (1998)..	- 38 -
<b>Figure 27:</b> Formule chimique semi-développée du PLA .....	- 39 -
<b>Figure 28:</b> Formule chimique semi-développée du PHBV .....	- 40 -
<b>Figure 29:</b> Formule chimique semi-développée du PBSA.....	- 41 -
<b>Figure 30:</b> Formule chimique semi-développée du PEA .....	- 42 -
<b>Figure 31:</b> Formule chimique semi-développée du PBAT.....	- 43 -
<b>Figure 32:</b> Formule chimique semi-développée du PCL.....	- 43 -
<b>Figure 33:</b> Comparaison de la perméabilité à l'eau, l'O <sub>2</sub> et le CO <sub>2</sub> du PCL et de la cellulose par rapport aux polymères synthétiques (données Solvay).....	- 44 -

- Figure 34:** Représentation schématique de la morphologie des mélanges amidon plastifié/PCL en fonction de la teneur en PCL.....- 60 -
- Figure 35:** Module de perte  $G''$  de mélanges amidon/PCL à 170°C en fonction de la vitesse de cisaillement, pour des mélanges contenant ● 0%, ○ 10%, ▼ 20%, ▽ 30%, ■ 40%, □ 50%, ◆ 60%, ◇ 70%, ▲ 100% d'amidon plastifié d'après Shin et al. (2004) .....- 63 -
- Figure 36:** Variation de la pente à la courbe angle de contact=f(temps) pour des mélanges amidon/biopolyesters en fonction de la nature et du taux de biopolyester d'après Avérous et al. (2001b) .....- 65 -
- Figure 37:** Travail théorique d'adhésion pour différents systèmes amidon plastifié / biopolyester .....- 66 -
- Figure 38:** Effet de la nature du biopolyester sur la force de pelage de multicouches amidon plastifié/biopolyesters préparés par compression (en blanc) et par coextrusion (en noir) d'après Martin et al. (2001b) .....- 67 -
- Figure 39:** Surface enrichie en PCL dans un mélange 50% amidon plastifié/50% PCL fabriqué par compression selon Vikman et al. (1999).....- 68 -
- Figure 40:** Représentation schématique de la structure d'un dépôt carbone.....- 72 -
- Figure 41:** Evolution du pourcentage de carbones  $sp^2$  et  $sp^3$  en fonction du flux d'argon d'après Leng et al. (2003) .....- 73 -
- Figure 42:** Microscopie optique (grossissement x10) de couches à base carbone sur substrat PET (a) a-C:H, épaisseur 130nm, (b) ta-C, épaisseur 150 nm, (c) ta-C:Si:H, épaisseur 300 nm d'après Abbas et al. (2005a) .....- 74 -
- Figure 43:** Perte de CO<sub>2</sub> d'une bouteille de PET référence et d'une bouteille de PET revêtue par 100 nm de plasma a-C:H en fonction du temps de stockage d'après Boutroy et al. (2006) .....- 75 -
- Figure 44:** Facteur de réduction pour différents dépôts a-C:H sur du polyimide pour la perméation de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> d'après Vasquez-Borucki et al (2000) .....- 76 -
- Figure 45:** Perméation à la vapeur d'eau en fonction de l'épaisseur du dépôt de films PET revêtus Si-a-C:H d'après Abbas et al. (2005b) .....- 77 -
- Figure 46:** Schéma des trois étapes d'un procédé de fragmentation d'après Leterrier (2003)....- 79 -
- Figure 47:** Représentation schématique du transfert de contraintes entre un substrat PET et un dépôt silice d'après Rochat et al. (2003).....- 80 -
- Figure 48:** Angle de contact à l'eau en fonction du temps de contact de films d'amidon de maïs revêtus par une épaisseur de dépôt a-C:H; (●) 0 nm; (▲) 38 nm; (■) 120 nm d'après Andrade et al. (2005).....- 82 -

**Publication n°1**

**Figure 1:** NMR imaging. Injected PLS-PCL blend, swollen in water, transversal cross-section..... - 82 -

**Figure 2:** ESCA spectra showing C1s peaks for PLS, PCL and PLS/PCL blend.....- 82 -

***Partie I***

**Figure 1:** Schematic view of the die punt; a) 3-D view; b) front view; ( ● ) entrance cylindrical channel; ( ➡ ) molten polymer flow; dimensions in mm.....- 94 -

**Figure 2:** Viscosity of PLS and PCL as a function of shear rate at 130°C. SME = 250 kWh.t<sup>-1</sup> .....- 100 -

**Figure 3:** Viscosity as a function of shear rate of starch (—), PCL (...) and blend (- ·) for three different formulations: (■) S<sub>w</sub>75G25/49 10; (o) S<sub>w</sub>75G25/37 10; (×) S<sub>w</sub>75G25/17 10.....- 101 -

**Figure 4:** Ratios between the viscosity at 2 s<sup>-1</sup> and the viscosity at 20 s<sup>-1</sup> as a function of PCL molecular weight for (■) PLS matrix; (▲) PCL dispersed phase; (●) blend apparent viscosity.....- 102 -

**Figure 5:** Negative deviation with respect to the log-additive mixing rule of viscosity for some PLS/PCL blends.....- 103 -

**Figure 6:** C1s ESCA spectra for (—) S<sub>w</sub>75G25, (→€) polycaprolactone, (▲) S<sub>w</sub>75G25/37 10 and ( • ) S<sub>w</sub>75G25/83 10 .....- 104 -

**Figure 7:** FTIR-ATR spectra of (♦) S<sub>w</sub>75G25, ( × ) polycaprolactone, ( ) S<sub>w</sub>75G25/83 10, (▲) S<sub>w</sub>75G25/37 10 at the surface (—) and in the middle (- -) of the sample, at 1730 cm<sup>-1</sup> .....- 106 -

**Figure 8:** Surface enrichment factor as a function of shear rate for (■) S<sub>w</sub>75G25/37 1% 10, (▲) S<sub>w</sub>82G18/37 10 and (♦) S<sub>w</sub>75G25/69 10.....- 107 -

**Figure 9:** Surface enrichment factor as a function of the location along the die punt for S<sub>w</sub>75G25/ 37 1% 10 at a screw speed of (■) 10 rpm and (×) 100 rpm .....- 108 -

**Figure 10:** Absorbance as a function of wavenumber for (■) the core and (-) the surface of S<sub>w</sub>75G25/37 1% 10 prior to the entrance of the die punt.....- 109 -

**Figure 11:** Correlation between the rheological behaviour of blend, starch and polycaprolactone and the surface enrichment factor as a function of the molecular weight of polycaprolactone .....- 111 -

**Figure 12:** Schéma de l'écoulement sandwich utilisé pour la modélisation numérique ....- 114 -

**Figure 13:** Taux d'enrichissement de surface en fonction de la différence de viscosité à l'interface entre amidon plastifié et PCL .....- 119 -

## ***Partie II***

**Figure 1:** Isothermes de sorption de mélange PCL/amidon d'orge/glycérol d'après Myllymäki et al. (1998).....- 124 -

**Figure 2:** PLS<sub>R</sub> water sorption kinetics at different relative humidities.....- 133 -

**Figure 3:** Correlation between greyscale and water content for PLS<sub>R</sub> samples conditioned at different humidities .....- 134 -

**Figure 4:** Typical NMR images of PLS/PCL<sub>I</sub> at different water activities .....- 135 -

**Figure 5:** Water sorption kinetic for (●) PLS<sub>R</sub>, (▲) PLS/PCL<sub>I</sub> and (■) PLS/PCL<sub>E</sub> at a) 90% RH and b) 95% RH .....- 136 -

**Figure 6:** Water front sorption as a function of time for (●) PLS<sub>R</sub>, (■) PLS/PCL<sub>E</sub> and (▲) PLS/PCL<sub>I</sub> immersed in distilled water .....- 137 -

**Figure 7:** NMR images of PLS<sub>R</sub>, PLS/PCL<sub>E</sub> and PLS/PCL<sub>I</sub> after 16 hours immersion in distilled water .....- 138 -

## ***Partie III***

**Figure 1:** Chemical structures of biodegradable polyesters .....- 148 -

**Figure 2:** Oxygen permeability of SiO<sub>x</sub> coated PCL as a function of coating thickness ..- 153 -

**Figure 3:** Oxygen permeability of a-C:H-coated biopolyesters as a function of coating thickness and substrates .....- 155 -

**Figure 4:** Water vapour permeability of a-C:H-coated biopolyesters as a function of coating thickness and substrates .....- 156 -

**Figure 5:** Crack density as a function of strain for several coating thicknesses and biodegradable polyesters .....- 160 -

**Figure 6:** Crack density as a function of applied strain for a-C:H-coated PCL .....- 161 -

**Figure 7:** RMS surface roughness as a function of coating thickness for different biodegradable polyesters .....- 162 -

**Figure 8:** XPS high resolution C1s spectrum of a 60 nm thick a-C:H coating on silicon wafer, .....- 163 -

**Figure 9:** Water contact angles as a function of a-C:H coating thickness for different biodegradable polyesters .....- 165 -

## Nouvelles stratégies d'hydrophobation de matériaux à base d'amidon plastifié

L'amidon plastifié est un candidat attractif pour la substitution des polymères pétrochimiques traditionnels. Son utilisation reste cependant limitée notamment à cause de sa forte hydrophilie. Le présent travail s'est attaché à optimiser la formation et l'adhésion de couches de surface hydrophobes, visant à limiter la cinétique de reprise en eau du matériau amylicé.

Deux voies ont été étudiées :

- *la formation d'une couche de surface enrichie en biopolyester*, liée à une ségrégation de la phase dispersée vers la surface au cours de la mise en œuvre de mélanges amidon plastifié/polycaprolactone (PCL). L'étude de ce phénomène au cours d'un procédé d'extrusion en filière à profilé plat a mis en évidence l'influence de la viscosité de la phase biopolyester sur l'enrichissement de surface. Un critère prédictif de l'intensité de cet enrichissement, corrélé au comportement rhéologique du mélange, a été proposé.
- *le dépôt de couches hydrophobes de type plasma carbone*, sur des substrats biopolyesters simulant la couche de surface enrichie obtenue au cours de la mise en œuvre. Les mesures de perméabilité aux gaz ( $O_2$  et  $H_2O$ ) effectuées ne montrent pas d'amélioration des propriétés barrière des substrats revêtus. La mobilité des substrats sélectionnés conduit en effet à des interactions importantes avec les espèces réactives du plasma et à la formation d'interphases de morphologie et de composition inadaptées. Ce comportement (également observé pour les élastomères) pourrait être intrinsèque à l'amidon plastifié.

**Mots clés :** amidon plastifié, polycaprolactone, polyesters biodégradables, enrichissement de surface, dépôts plasmas carbone, propriétés barrière, adhésion

---

## New hydrophobation strategies for starch-based materials

Plasticized starch is regarded as a potential replacement material for traditional petrochemical polymers. Its use is however limited by, beyond others, its high hydrophilic nature. The present work aims at optimizing the formation and adhesion of hydrophobic surface coatings, to reduce the water sorption rate in starchy materials. Two strategies have been studied:

- *the formation of surface enriched in biopolyester*, due to the segregation of the dispersed surface towards the surface during the processing of plasticized starch/polycaprolacton (PCL) blends. The surface enrichment, studied during extrusion through the use of a die punt, is strongly influenced by the viscosity of the dispersed phase. A predictive criterion for surface enrichment, correlated to the blend viscous behaviour, has been proposed.
- *hydrophobic carbon plasma coatings*, on biopolyesters substrates, simulating the enriched surface obtained through processing. The coated substrates do not exhibit any improvement in gas barrier properties. The rubbery behaviour of selected biopolyesters leads indeed to strong interactions between the reactive species of the plasma and the substrate, and the formation of interphases with inadequate composition and morphology. This behaviour (also observed for elastomeric polymers) could be intrinsic to plasticized starch.

**Keywords:** plasticized starch, polycaprolacton, biodegradable polyesters, surface enrichment, carbon plasma coatings, barrier properties, adhesion properties